

Numéro d'ordre: D. U.1648

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

N°: 343

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

(Spécialité: Matériaux et Composants pour l'Electronique)

par

Tarik BOURAGBA

PROPRIETES OPTIQUES DE Puits QUANTIQUES

GaInAsN/GaAs

Soutenue publiquement le 12 mai 2006, devant la commission d'examen:

MM.	J.P. Germain	Président
	E. Tournié	Rapporteur
Mme	C. Bru-Chevallier	Rapporteur
MM.	B. Damilano	Examineur
	J. Leymarie	Directeur de thèse
Mme	M. Mihailovic	Directeur de thèse

**Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique, et d'Automatique
(LASMEA)**

A mes parents

A ma sœur Salma et mon frère Hamza

A l'amour de ma vie et mon épouse I mane

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Sciences des Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique à Clermont Ferrand.

Avant d'entreprendre l'exposé de mes travaux, je tiens à remercier tous ceux qui par leur enseignement, leur confiance et leur amitié ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à présenter ma gratitude à Monsieur Jean Paul Germain qui a accepté de m'accueillir dans son laboratoire pour y réaliser ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de thèse.

Je tiens à remercier particulièrement mes directeurs de thèse, Madame Martine Mihailovic et Monsieur Joël Leymarie, pour avoir mis à ma disposition toutes leurs compétences scientifiques, j'apprécie la confiance qu'ils m'ont toujours accordée pendant mes travaux de recherche.

Mes remerciements vont aussi à Madame Catherine Bru-Chevallier, pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'attention qu'elle a portée à ce mémoire. Sa vision globale du sujet a été pour moi très bénéfique.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Eric Tournié, rapporteur pour l'intérêt qu'il a montré à mon travail, j'ai apprécié ses remarques pertinentes sur mon travail et ses perspectives.

J'ai grandement apprécié la présence au sein de mon jury de Monsieur Benjamin Damilano. Sa connaissance des nitrures à faible bande interdite, notamment en terme de croissance, a été pour moi très enrichissante, je ne cesserai de le remercier aussi pour les échantillons nitrurés de très bonne qualité qu'il m'a fournis.

Que Monsieur Aimé Vasson trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude pour sa grande maîtrise des expériences de photoluminescence et d'absorption optique. Je ne saurais oublier sa disponibilité, sa bonne humeur et les nombreuses heures qu'il a consacrées à mettre en route la manipulation et à veiller à son bon déroulement.

Je remercie également Hélène Carrère du LAAS de Toulouse pour nous avoir fourni une partie des échantillons indispensables pour effectuer ce travail de thèse.

J'adresse aussi toute ma reconnaissance et ma sympathie à Pierre Bigenwald pour tout le temps qu'il m'a consacré, les discussions autour d'un thé, sa bonne humeur et ses encouragements m'ont permis d'aller de l'avant surtout dans les périodes un peu difficiles. Je

voudrais exprimer ma sincère gratitude à Pierre Disseix pour avoir mis à ma disposition les outils nécessaires pour mener à bien les calculs des niveaux électroniques dans les puits quantiques GaInAsN/GaAs, sa compétence dans le domaine de la spectroscopie optique m'a été d'une grande utilité.

Que tous mes collègues thésards trouvent ici une expression de ma plus sincère sympathie. Je commence par les anciens : Ouloum Aoudé a été une très bonne amie durant ces années de thèse, je n'oublierai jamais le passage de Marian Zamfirescu et Forin Nita qui ont été aussi des bons amis, une pensée à Nadège Ollier et Fabrice Laussy. Je profite de cette tribune pour encourager les futur docteurs : Reda, Hicham, Ajmi, François, Julie, Raphael, les deux Seb de l'équipe CEM, Guillaume et Fatou.

Je ne saurai oublier l'aide et le soutien de mes amis et compatriotes : Salah, Hicham, Mohamed, Redouane, Nouredine, Lahcen, Otman et Wahid.

Je remercie mes parents pour leur soutien financier et morale inconditionnels, un grand merci pour avoir fait le déplacement depuis le Maroc pour assister à ma soutenance, ma sœur Salma et mon frère Hamza trouveront ici l'expression de mon amour intarissable.

Je voudrais dédier ce travail à mon épouse Imane, l'amour de ma vie, pour m'avoir soutenu pendant ces années d'études et pour avoir accepté de sacrifier autant de choses pour moi.

Tables des matières

Introduction :	15
Chapitre 1 : Notions fondamentales	19
1 Introduction :	19
2 Les semiconducteurs III-V :	20
2.1 Structure cristalline :	20
2.2 Les alliages	21
2.3 Structure de bande :	22
2.4 Les hétérostructures :	23
3 Applications potentielles des hétérostructures	24
III-V-N :	24
3.1 Cellules solaires à haute efficacité :	25
3.2 Les lasers à grandes longueurs d'onde :	26
3.4 Les transistors bipolaires à hétérojonction :	33
4 Détermination des états électroniques dans les puits quantiques :	33
4.1 Théorie $k.p$:	33
4.2 Modèle de la fonction enveloppe :	36
4.3 Modèle à une bande :	38
5 Applications aux hétérostructures contraintes :	40
5.1 Généralités :	40
5.2 Effet de la déformation tétragonale sur la structure de bande :	48
5.3 Matrice des potentiels de déformation :	49
5.4 Relation de dispersion d'un matériau contraint :	51
6 Conclusion du chapitre :	53
Références bibliographiques :	54
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	59
1 Introduction :	59
2 Photoluminescence :	59

2.1	Principe	59
2.2	Aperçu des recombinaisons optiques dans un semiconducteur	61
2.3	Dispositif expérimental	63
3	Absorption optique détectée thermiquement :	64
3.1	Principe	64
3.2	Dispositif expérimental	64
3.2.1	Source d'excitation	64
3.2.2	Monochromateur et Banc optique	66
3.2.3	Dispositif cryogénique	66
3.2.4	Cellule de détection thermique	67
3.2.5	Système de détection	68
4	Interaction lumière-matière :	69
4.1	Généralités	69
4.2	Modèle de l'oscillateur harmonique	70
4.3	Coefficients de réflexion et de transmission	71
4.4	Modèle matriciel « calcul multicouches »	73
5	Conclusion du chapitre :	78
	Références Bibliographiques :	79

Chapitre 3 : Identifications des transitions interbandes dans des simples et doubles puits quantiques $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ élaborés par MBE

1	Introduction	83
2	Présentation des échantillons:	84
2.1	Conditions de croissance des échantillons:	84
2.1.1	Informations spécifiques aux échantillons réalisés au LAAS :	85
2.1.2	Informations spécifiques aux échantillons réalisés au CRHEA :	86
2.2	Structure des échantillons étudiés :	87
3	Du GaInAs vers GaInAsN (Etat de l'art) :	90
3.1	Connaissances actuelles du système GaInAs/GaAs :	90
3.1.1	Energie de bande interdite :	90
3.1.2	Décalage de bande de conduction:	90

3.1.3	Détermination des états électroniques :	91
3.2	GaInAsN : les modèles traitant le couplage induit par l'azote :	92
3.2.1	Problématique liée à l'incorporation de l'azote :	92
3.2.2	Comment se place (Ga,In)(As,N) par rapport à GaAs ?	92
3.2.3	Modèle phénoménologique d'anti-croisement de bandes :	94
3.2.4	Extension du modèle BAC :	97
3.2.5	Modèle de couplage multivallées (pseudopotentiel) :	100
4	Le modèle utilisé :	103
4.1	Description du modèle :	103
4.2	Les paramètres ajustables :	107
5	Etudes spectroscopiques des puits quantiques du LAAS:	107
5.1	Résultats expérimentaux:	107
5.2	Identifications des transitions :	113
5.3	Bilan sur les échantillons du LAAS :	119
6	Etudes spectroscopiques de simples puits quantiques du CRHEA:	120
6.1	Résultats expérimentaux :	120
6.2	Effet du dopage non intentionnel de la barrière par l'azote :	124
6.3	Bilan sur les simples puits quantiques du CRHEA :	127
6.4	Conclusions expérimentales:	129
7	Masses effectives des porteurs et décalage de la bande de conduction :	131
7.1	Détermination de la masse effective des électrons :	133
7.2	Détermination de la masse effective des trous légers :	134
8	Effet de la non-parabolicité de la bande de conduction :	138
9	Conclusion du chapitre :	140
	Références bibliographiques	142

Chapitre 4 : Modélisation de l'absorption de multipuits

quantiques $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ élaborés par MBE

1	Introduction	149
2	Spectroscopies optiques des échantillons étudiés	150
2.1	Description des échantillons	150
2.2	Spectroscopie par photoluminescence	152

2.2.1	Photoluminescence effectuée au CRHEA :	152
2.2.2	Test d'homogénéité latérale :	153
2.2.3	Photoluminescence à basse température des échantillons recuits :	154
2.2.4	Photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation:	155
2.3	L'absorption optique des multipuits quantiques :	156
2.3.1	Résonances excitoniques et absorption bande à bande :	156
2.3.2	Les indices des matériaux barrières et de surface :	159
2.3.3	Influence du substrat :	160
2.4	Les paramètres obtenus à partir des spectres d'AODT :	163
3	Interprétation des résultats : Des paramètres phénoménologiques aux informations sur la structure de bandes	168
3.1	Les transitions interbandes :	168
3.2	Prise en compte de l'interdiffusion In-Ga dans GaInAs :	174
3.2.1	Introduction :	174
3.2.2	La forme du potentiel :	175
3.2.3	Les énergies des transitions interbandes :	177
3.3	Prise en compte de l'interdiffusion In-Ga dans GaInAsN :	181
3.3.1	Modifications apportées par rapport à GaInAs :	181
3.3.2	Résultats et discussions :	181
3.4	Paramètres optiques du GaInAsN :	186
3.4.1	Forces d'oscillateur :	188
3.4.2	Paramètres d'élargissement :	192
3.4.3	Coefficients d' absorption bande à bande :	194
4	Conclusion et perspectives :	195
	Références bibliographiques	197
	Conclusion générale :	201
	Annexes :	205
	Références annexe I :	207
	Références annexe II:	212
	Références annexe III :	221
	Références annexe IV :	226

Références Annexe V :	232
------------------------------------	------------

Introduction :

Actuellement, les semiconducteurs à petit gap à base de nitrures dilués attirent l'attention tant au niveau recherches fondamentales qu'appliquées. Lorsqu'on remplace une petite quantité d'arsenic, jusqu'à une composition d'azote $y < 3\%$, dans GaInAs pour former GaInAs_{1-y}N_y, l'énergie de bande interdite de ce dernier est réduite d'environ 100 meV par pourcent d'azote. Ce comportement, différent de celui des III-V conventionnels, trouve son intérêt par le vaste champ d'applications potentielles qu'il pourra ouvrir en optoélectronique autour des longueurs d'onde 1,3 et 1,55 μm .

Parallèlement aux activités de recherche motivées par des applications potentielles, des études fondamentales de l'alliage GaInAsN sont actuellement menées dans de nombreux laboratoires.

Notre participation à cet effort de compréhension des propriétés remarquables de GaInAsN s'appuie sur les techniques de spectroscopie optique disponibles dans notre laboratoire et le savoir faire de modélisation des structures à puits quantiques classiques comme GaInAs/GaAs.

Dans le **chapitre I**, après quelques généralités sur les semiconducteurs III-V, III-V-N et leurs applications potentielles, nous rappelons le formalisme de détermination des états électroniques dans les puits quantiques. Ce formalisme est appliqué à la prise en compte des effets de la contrainte et nous avons estimé l'épaisseur critique.

Le **chapitre II** décrit l'environnement expérimental et détaille les principales techniques utilisées lors de l'étude spectroscopique : la photoluminescence (PL) et l'absorption optique détectée thermiquement (AODT). L'interaction lumière-matière et le calcul de l'absorption par un système multicouches sont ensuite évoqués.

Le **chapitre III** présente les résultats obtenus sur les simples et doubles puits GaInAs(N)/GaAs examinés par spectroscopie optique. Un calcul des énergies de transitions interbandes basé sur la théorie k.p à 10 bandes incluant le couplage entre les niveaux liés à l'azote avec la bande de conduction est développé. En nous appuyant sur l'ajustement des énergies de transitions, nous avons étudié l'effet des recuits. Nous avons aussi évalué la masse effective des porteurs dans ces structures.

Le **chapitre IV** sera dédié à l'étude de multipuits quantiques GaInAsN/GaAs. Une modélisation plus fine des spectres d'absorption optique a été possible en tenant compte de

l'interdiffusion indium-gallium. Cela nous a permis de déduire des paramètres caractéristiques des excitons (force d'oscillateur, élargissement inhomogène) et de l'absorption bande à bande.

Chapitre 1 : Notions fondamentales

1 Introduction :

Les premiers travaux sur les alliages III-V-N ont vu le jour il y a quarante ans [1-4]. Ces alliages ont été préparés souvent par des techniques de croissance dans des conditions proches de l'équilibre, par épitaxie en phase liquide ou vapeur (EPL-EPV), essentiellement pour obtenir des couches massives.

La difficulté d'incorporation de l'azote s'explique par des considérations thermodynamiques qui prédisent une solubilité limitée de l'azote dans les matériaux III-V (solubilité infinitésimale $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ dans GaAs à 650 °C [5]) sous des conditions proches de l'équilibre. Pour ces concentrations faibles, on parle du dopage iso-électronique par l'azote.

Le progrès des techniques de croissance hors équilibre comme l'épitaxie sous jets moléculaires (EJM) et l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) dans les années quatre-vingt ont permis la réalisation d'hétérostructures semi-conductrices à base de GaAsN ou InGaAsN. Des concentrations record ont été enregistrées pour GaAsN en utilisant l'épitaxie sous jets moléculaires aux organométalliques (EJMOM); cette technique a permis d'atteindre une concentration d'azote de l'ordre de 10% [6]. Concernant l'InGaAsN, l'équipe de croissance de Hohnsdorf a réussi à incorporer 4,5 % d'azote avec 16 % d'indium [7].

Les premiers résultats expérimentaux obtenus ont montré que malgré la large bande interdite du GaN, l'incorporation de l'azote dans GaAs [8] et GaP [9] entraîne une réduction drastique de la bande interdite qui est caractérisée par un paramètre de courbure très important ou « bowing » (en anglais).

Ces résultats très surprenants ont été vite appuyés par des travaux théoriques se basant au départ sur le modèle diélectrique de Van Vechten utilisé par Sakai [10], puis ensuite sur l'approximation des pseudo-potentiels adoptée dans un premier temps par Wei et Bellaïche [11,12] et utilisée par la suite par Kent et coll [13-15], ou encore le modèle d'anticroisement de bandes (BAC) qui a été développé par Shan [16], une version du modèle un peu plus sophistiqué appelé modèle k.p à 10 bandes a été développé par O'reilly et al [17-19]

Les alliages III-V-N sont devenus un tremplin vers une nouvelle famille de semiconducteurs à faible gap qui ouvrent de nombreuses applications potentielles, matérialisées très rapidement par le développement des dispositifs lasers à base de GaInAsN

tels les lasers à cavité verticale émettant par la surface (VCSEL) qui représentent une alternative attractive aux diodes lasers standard [20-22].

Les progrès des techniques de croissance ainsi que les enjeux industriels de ces alliages stimulent les activités de recherche sur les III-V-N.

Cependant, bien des points concernant les propriétés optiques de ces matériaux et des hétérostructures associés restent à élucider.

L'objet de ce travail de thèse est l'étude de puits et multipuits quantiques GaInAsN/GaAs. Il s'appuie sur des connaissances bien établies, comme la détermination des états électroniques dans les puits quantiques contraints. Nous en rappelons le formalisme et les principaux résultats dans cette introduction. Ils serviront de base pour effectuer les modifications nécessaires à la prise en compte du rôle de l'azote dans les chapitres suivants.

2 Les semiconducteurs III-V :

2.1 Structure cristalline :

Les semiconducteurs III-V sont composés à partir des éléments des colonnes III et V du tableau périodique de Mendeleïev. Ils sont obtenus, soit par tirage de monocristaux massifs, soit par croissance épitaxiale de couches minces et cristallisent dans la structure zinc blende ou würtzite. Dans notre étude, c'est la structure zinc blende représentée sur les figures 1.1 et 1.2 qui nous intéresse; elle est caractérisée par deux sous-réseaux à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart d'une diagonale principale du cube élémentaire.

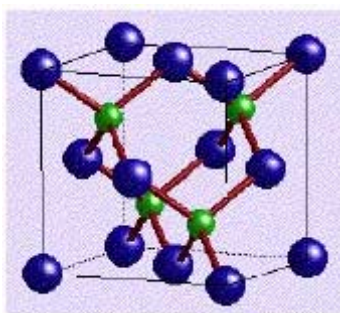


Figure 1.1 : Maille élémentaire de la structure zinc blende.

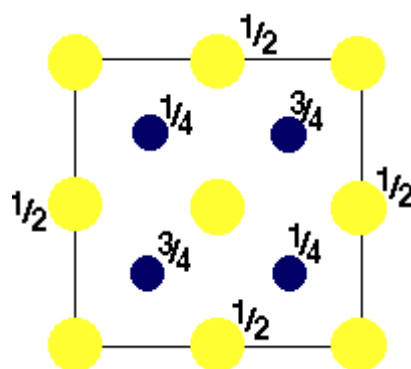


Figure 1.2 : Vue de dessus de la structure zinc blende.

La première zone de Brillouin du réseau réciproque, représentée sur la figure 1.3, est un octaèdre à faces tronquées dont les points de haute symétrie sont notés Γ (centre de zone), X

(bord de zone dans les directions (100) et équivalentes) et L (bord de zone dans les directions (111) et équivalentes).

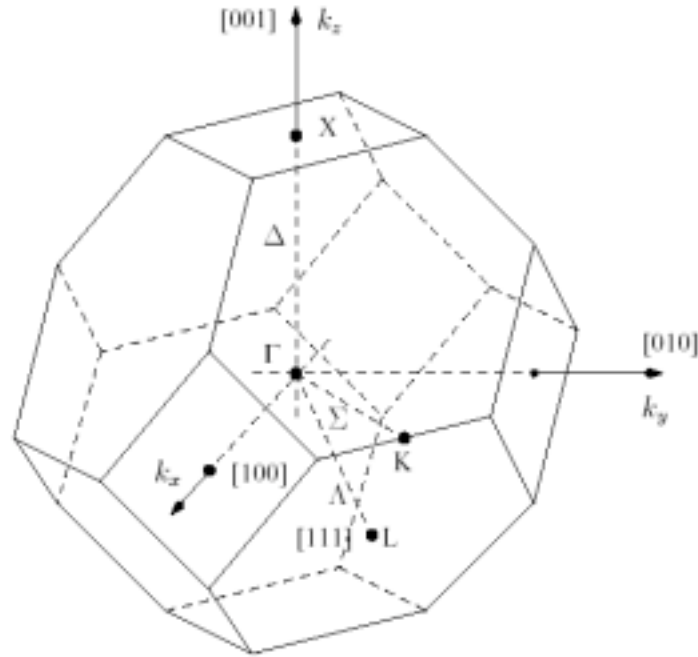


Figure 1.3 : Première zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

2.2 Les alliages

Il est donc possible de former un solide dit ternaire ou quaternaire en « mélangeant » deux ou trois semi-conducteurs III-V.

Cependant, la structure de cet alliage n'est pas celle d'un cristal parfait, en raison de la distribution aléatoire des atomes sur chaque site de la structure zinc-blende qui interdit en particulier la propriété d'invariance par translation.

Afin de décrire les états électroniques de l'alliage, l'approximation du cristal virtuel est souvent utilisée; dans un tel modèle, le potentiel aperiodique est remplacé par une moyenne. Si on considère par exemple un solide $AB_{1-x}C_x$; l'atome A prend place dans les sites du premier sous réseau cubique faces centrées (CFC) de la structure zinc-blende, et les atomes B et C occupent aléatoirement, les sites du deuxième sous réseau CFC. Le potentiel aléatoire créé par B(V_B) et C(V_C) sera remplacé par un potentiel périodique dont la valeur est donnée par une interpolation linéaire entre V_B et V_C :

$$\langle V \rangle = V_A + x.V_C + (1-x).V_B \quad (1.1)$$

Où x est la concentration de C dans le cristal

L'invariance par translation est retrouvée ainsi que les propriétés de symétrie de la structure blende de zinc sont restaurées.

2.3 *Structure de bande :*

Les semiconducteurs III-V présentent le plus souvent, une structure de bande à gap direct celle du GaAs est donnée à titre d'exemple sur la figure 1.4. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même point de la zone de Brillouin. Le rendement de la détection et l'émission lumineuse sont alors élevés puisque les transitions radiatives sont alors possibles. Cette propriété ouvre les portes à l'élaboration de dispositifs optoélectroniques tels les diodes lasers ou les diodes électroluminescentes. Une meilleure compréhension de la structure de bande des matériaux III-V est donc primordiale.

Chaque cellule élémentaire du réseau direct possède huit électrons de valence (3+5). D'un point de vue atomique, les liaisons tétraédriques sont issues de l'hybridation sp^3 des fonctions d'onde des électrons, et donc chaque cellule dispose de six orbitales p (trois liantes et trois antiliantes) et deux orbitales s (une liante et une antiliante). Le remplissage des états s'opère de la manière suivante : deux électrons occupent les états liants s et les six autres électrons remplissent les états liants p, tandis que les niveaux antiliants restent vides à basse température. Pour les matériaux solides cristallins, les bandes électroniques prennent la place des niveaux atomiques décrits précédemment; ainsi les trois orbitales p liantes donnent naissance à trois bandes de valence dégénérées au centre de la zone de Brillouin $\vec{k} = \vec{0}$. Cette dégénérescence disparaît partiellement en présence du couplage spin-orbite et conduit à un quadruplet de symétrie Γ_8 correspondant à un moment cinétique total $J = 3/2$ et à un doublet de symétrie Γ_7 ($J = 1/2$). Pour des vecteurs d'onde $\vec{k} \neq 0$, le quadruplet Γ_8 donne lieu à deux doublets, Γ_{8h} relatif aux trous lourds ($J_z = \pm 3/2$) et Γ_{8l} associé aux trous légers ($J_z = \pm 1/2$). La bande issue des états s anti-liants est appelée bande de conduction.

Le couplage spin-orbite sépare les bandes Γ_8 et Γ_7 d'une énergie notée Δ ; c'est une propriété atomique associée essentiellement aux anions (As). L'écart d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est appelé énergie de bande interdite ou gap, noté E_g ; c'est un paramètre déterminant pour les propriétés électroniques et optiques du matériau.

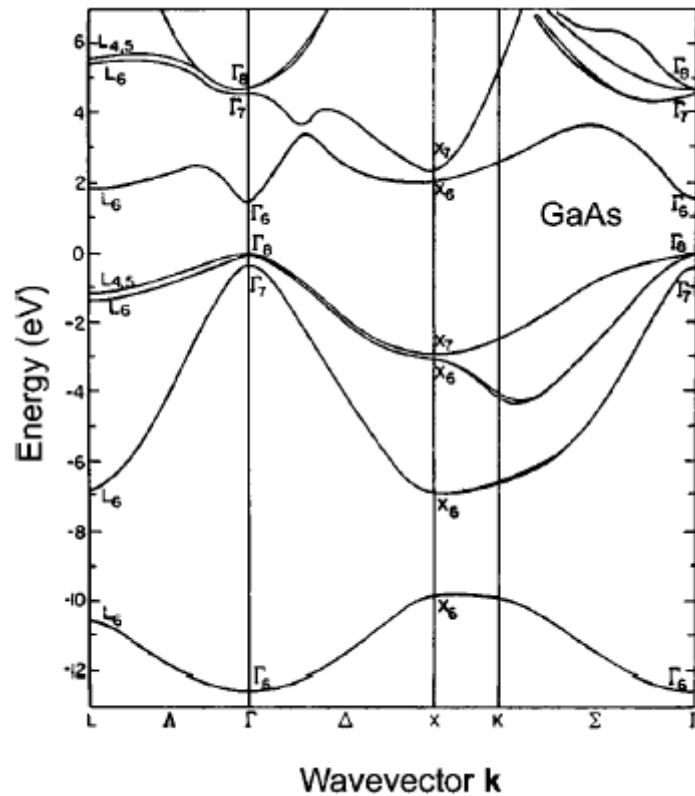


Figure 1.4 : Structure de bande du matériau semiconducteur GaAs [23].

2.4 Les hétérostructures :

L'idée des hétérostructures a été proposée dans le but d'observer les oscillations de Bloch des électrons, et par la suite d'obtenir des générateurs et amplificateurs de micro-ondes [24]. Il a donc été suggéré d'avoir recourt à des modulations de composition d'alliage ou de dopage [25]. Grâce au développement de la croissance, il est devenu possible d'élaborer des structures de types super-réseaux, cristaux photoniques et des puits quantiques. Par ces propriétés optiques et électroniques fort intéressantes, cette dernière variété a suscité un intérêt considérable et a été l'objet de nombreuses études durant les dernières décennies

Une hétérostructure à puit quantique est constituée d'un matériau A pris en « sandwich » entre deux barrières d'un matériau B. La dénomination quantique intervient quand il y a confinement des porteurs, c'est-à-dire pour des épaisseurs de puits inférieures typiquement à 300 Å. Selon le confinement des porteurs, il existe différents types de structures quantiques, les deux principales configurations sont présentées sur la figure 1.5:

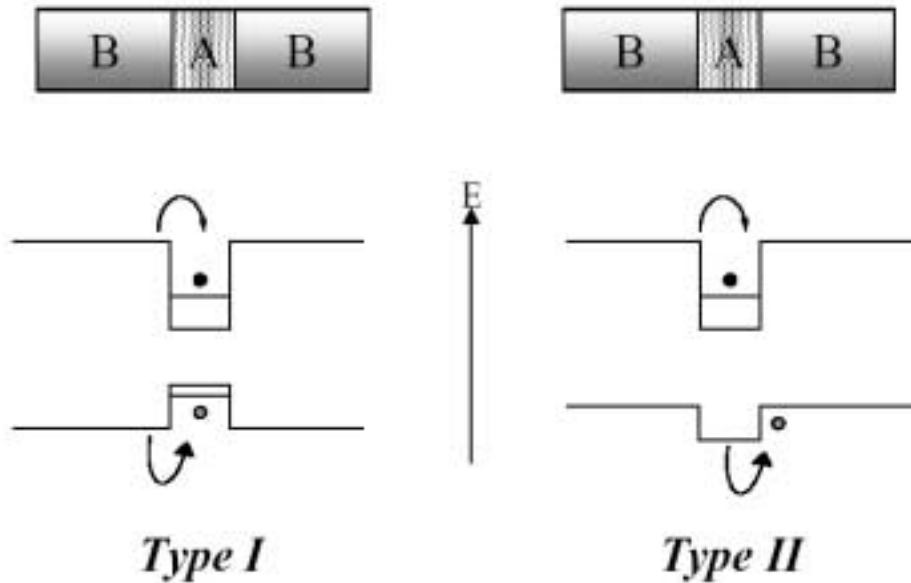


Figure 1.5 : Représentation des différents types de puits quantiques.

Dans le cas d'une structure de type I, les électrons et les trous sont confinés dans le puits représenté par le semi-conducteur A, alors qu'ils sont **spatialement séparés** dans la configuration de type II. Dans les systèmes à puits quantiques le mouvement de l'électron est libre dans le plan de la couche mais n'est pas possible suivant la direction de croissance. Nous parlons ainsi d'une structure **bidimensionnelle**. En raison du faible épaisseur des puits, les niveaux d'énergie des porteurs sont quantifiés suivant la direction de croissance. Lorsque le confinement se fait suivant deux directions, on parle dans ce cas de fils quantiques, l'électron garde donc un seul degré de liberté. Enfin si le confinement a lieu dans les trois directions de l'espace, on parle de boîtes quantiques; en fait il s'agit plutôt d'îlots 3D. Les progrès des techniques de croissance cristalline ont permis la réalisation et le contrôle de telles structures au niveau de la monocouche atomique.

3 Applications potentielles des hétérostructures

III-V-N :

Un des atouts des alliages III-V-N est la possibilité de les élaborer en parfait accord de maille avec le silicium. En effet, le paramètre de maille du silicium est intermédiaire entre celui des III-N et les III-V. GaInAsN peut également être obtenu en accord de maille avec l'arséniure de gallium pour un rapport de concentrations $[In]/[N]$ égal à environ 3. La largeur

de bande interdite est alors inférieure à celle de GaAs. Des applications dans le domaine des cellules solaires à haute efficacité et des lasers émettant à 1,3 μm sont alors envisageables.

3.1 Cellules solaires à haute efficacité :

L'ajout d'une couche de GaInAsN est une voie pour améliorer les performances des cellules solaires à base de $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$. Ces cellules ont enregistré des records d'efficacité quantique interne supérieure à 70 % pour une énergie à 1.0 eV [26] et sont utilisées pour des applications photovoltaïques spatiales et terrestres. L'alliage $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ est en accord de maille avec GaAs et Ge. Il est possible d'ajouter une jonction active à base de germanium pour améliorer l'efficacité quantique comme le montre la figure 1.6. Ce dispositif à trois jonctions serait encore plus performant si la bande interdite du matériau de la troisième jonction était de 1 eV [27-29]

L'idéal serait donc de développer des cellules solaires avec comme matériau de troisième jonction un alliage GaInAsN ayant un gap de 1 eV et en parfait accord de maille avec GaAs (ou Ge) avec une efficacité théorique attendue de l'ordre de 40 %.

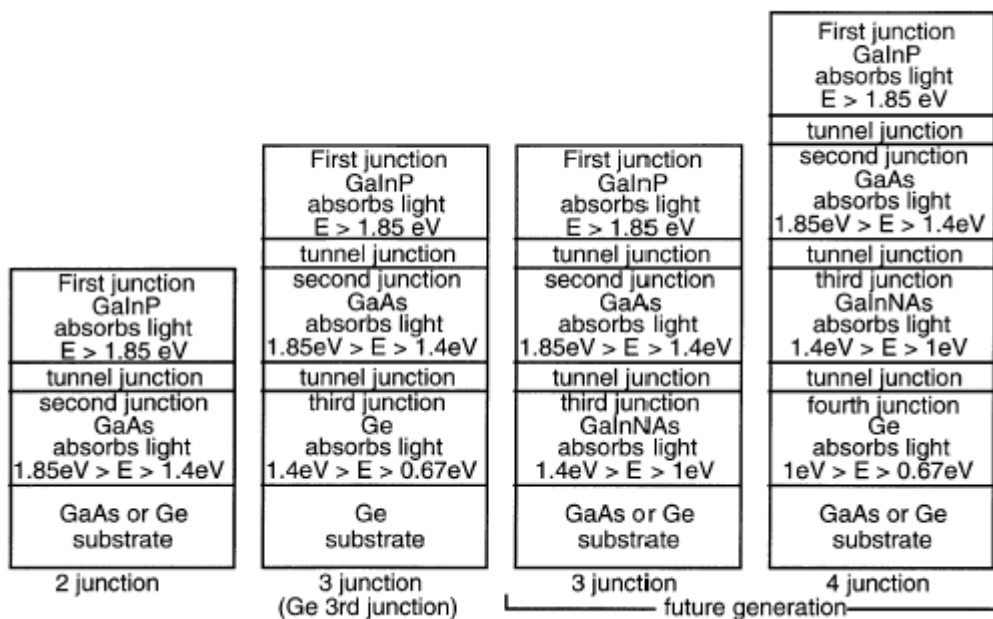


Figure 1.6 : Evolution des structures à multi-jonctions pour les cellules solaires à partir de GaInP/GaAs jusqu'à la génération future des double, triple ou quadruple jonctions en incorporant une troisième jonction absorbant à 1 eV [27].

3.2 Les lasers à grandes longueurs d'onde :

Les longueurs d'ondes optimales pour les télécommunications fibrées sont 1,3 et 1,55 μm car pour ces deux longueurs d'ondes la fibre optique en silice présente des minimums d'atténuation comme le montre la figure 1.7. Pour fabriquer des diodes laser émettant dans l'infrarouge aux longueurs d'onde 1,3 μm ($E_g=0,95\text{eV}$) ou 1,55 μm ($E_g=0,8\text{eV}$), le matériau le plus utilisé pour l'instant est l'InGaAsP élaboré sur InP.

Dans ce système, la différence des indices de réfraction est faible (0,3 contre 0,6 pour le système GaAs/AlAs) si bien qu'il faut un grand nombre d'empilements afin de réaliser des miroirs de Bragg de haute réflectivité. D'autres inconvénients sont la faible conductivité thermique des miroirs et le mauvais confinement électronique dans la région active qui entraînent souvent un mauvais comportement en température des dispositifs.

Pour pallier ces problèmes une approche hybride est adoptée dans la conception des diodes lasers à base de la filière InP. Cette approche tire partie des avantages de la filière GaAs, en utilisant des miroirs de Bragg AlAs/GaAs. En revanche, comme les paramètres de maille d'InP et de GaAs sont assez différents, les miroirs et la couche active sont fabriqués séparément, puis assemblés par collage moléculaire. Ce processus, très lourd à mettre en œuvre et économiquement assez coûteux, rendra la commercialisation difficile.

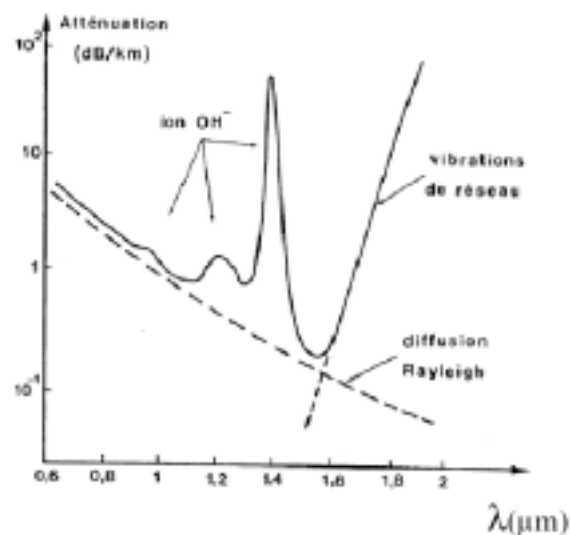


Figure 1.7 : Atténuation d'une fibre optique (cœur en silice) [30].

Une autre voie s'impose donc; elle consiste à adopter une approche monolithique sur substrat GaAs.

Les différentes possibilités pour atteindre les longueurs d'onde optimales sont :

❖ Boîtes quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$

Les boîtes quantiques appelés aussi îlots 3D sont des objets tridimensionnels de taille nanométrique (typiquement 10 nm de hauteur et 30 nm de large) constitués par un semiconducteur (InAs ou InGaAs) avec une énergie de bande interdite plus faible que celle du matériau constituant la matrice (GaAs). La formation de ces îlots cohérents provient de la relaxation élastique de la couche d'In(Ga)As contrainte. En se plaçant dans ce mode de croissance 3D, la limitation de l'épaisseur du dépôt liée à la relaxation élastique de la contrainte (prédominante pour les puits quantiques) est levée. De plus, une partie de la contrainte étant relaxée élastiquement par la formation des îlots; l'épaisseur pour la relaxation plastique se trouve augmentée significativement comparativement à une couche bidimensionnelle. Par conséquent, la limite supérieure de longueur d'onde d'émission théoriquement accessible est augmentée par rapport au cas de puits quantiques InGaAs/GaAs.

Le premier laser à cavité verticale émettant par la surface utilisant des boîtes d'InGaAs/GaAs et émettant à 1,3 μm a été réalisé par Lott et coll [31]. Notons cependant qu'il n'opère qu'en régime pulsé.

❖ Puits quantiques GaAsSbN/GaAs

L'alliage $\text{GaAs}_{1-z-y}\text{Sb}_z\text{N}_y$ peut être utilisé comme élément potentiel pour construire la couche active d'une diode laser émettant à 1,3 μm sur substrat GaAs. L'incorporation de l'antimoniure fait l'objet d'un important effort de recherche [32].

L'émission jusqu'à 1,3 μm d'un semiconducteur à base de puits quantiques fortement contraints $\text{GaAs}_{0,60}\text{Sb}_{0,3}\text{N}_{0,01}/\text{GaAs}$ a été rapportée [33]. Les performances de ce type de matériau sont assez comparables à celle de GaAsSb avec une largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence plus grande.

❖ Puits quantiques GaInAsN/GaAs

Le matériau GaInAsN constitue une autre alternative attractive, son gap direct offre la possibilité d'atteindre les longueurs d'onde d'émission de 1,3 μm et 1,55 μm sur GaAs. Introduire de l'azote dans des puits quantiques contraints en compression InGaAs/GaAs

permet d'augmenter leur longueur d'onde d'émission, du fait d'une réduction drastique du gap du matériau, **tout en diminuant le désaccord de maille avec le substrat.**

En 1996, Kondow [34] a proposé pour la première fois l'alliage GaInAsN comme candidat pour la fabrication des diodes lasers émettant à 1,3 μm et 1,55 μm pour des applications dans le domaine des télécommunications optiques. Les diodes lasers usuelles sont à base d'InGaAsP/InP, ces dernières souffrent de médiocres caractéristiques en température suite à une faible discontinuité entre les bandes de conduction du puits et de la barrière.

A partir de la figure 1.8, la tendance générale qui apparaît pour les composés binaires non nitrurés est la suivante : plus le paramètre de maille est faible, plus l'énergie de bande interdite est élevée. Ceci vaut également pour les alliages ternaires (GaInAs, GaAsSb, InAsSb) dont l'énergie de bande interdite s'écarte peu de la moyenne pondérée des énergies de bande interdite des deux composés binaires les constituant. Ainsi, si un alliage ternaire est composé des binaires A et B avec les fractions x et $(1-x)$ respectivement, son énergie de bande interdite s'exprime selon l'expression suivante :

$$E_g(x) = x.E_g(A) + (1-x)E_g(B) - b.x.(1-x) \quad (1.2)$$

Le dernier terme traduit l'écart à la loi d'interpolation linéaire, b est le coefficient de courbure de l'alliage.

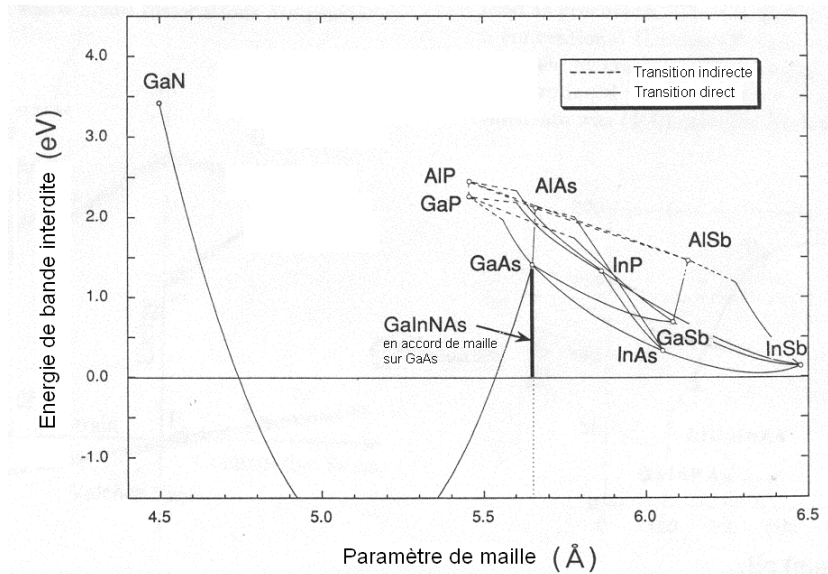


Figure 1.8 : Energie de bande interdite du Ga(In)AsN en fonction du paramètre de maille [34].

En associant du GaAs et du GaN qui présentent tous les deux des bandes interdites directes d'énergies respectives 1,424 eV (proche infrarouge) et 3,4 eV (ultraviolet) à température ambiante, on pouvait s'attendre à fabriquer un alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ couvrant tout le spectre du visible en fonction de la composition d'azote x . Or, il a été observé un fort décalage vers l'infrarouge de l'énergie de bande interdite montrant l'existence d'un coefficient de courbure très important [8]. Cette propriété a été interprétée par la suite par de nombreux travaux théoriques [11,13,16,35,36]

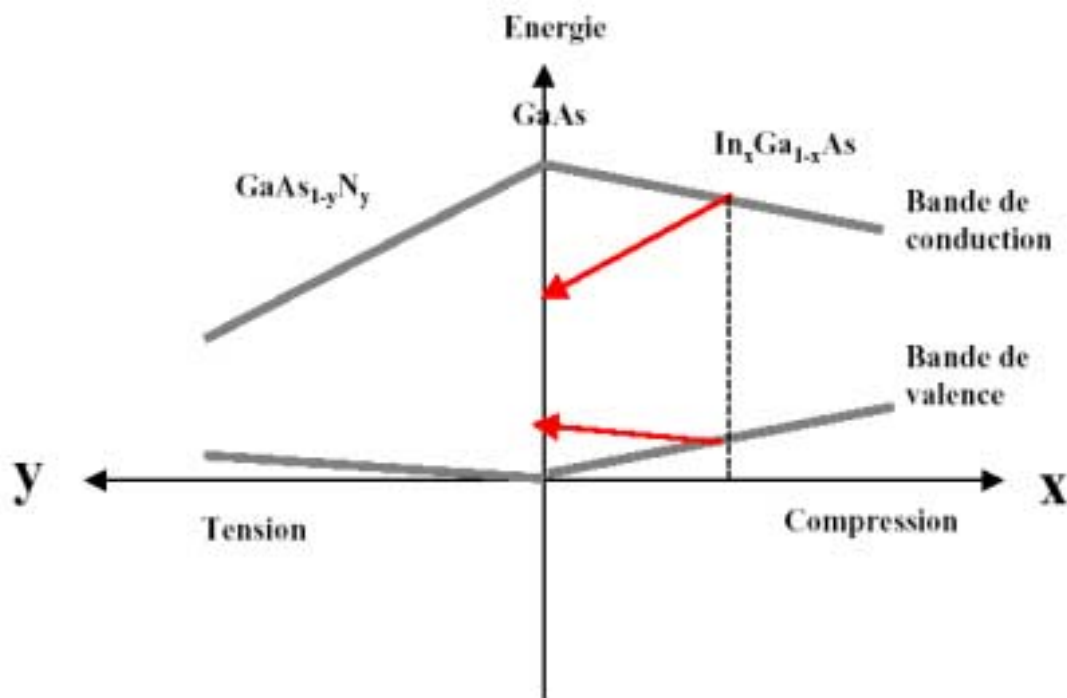


Figure 1.9 : Schéma décrivant les effets combinés d'alliage (par incorporation d'indium ou d'azote) et de contrainte (compressive ou extensive) sur les extréma des bandes de conduction et de valence du matériau GaAs.

La figure 1.9 nous permet de comparer l'effet de l'incorporation de l'azote d'une part et de l'indium d'autre part, sur les énergies de la bande de valence et de conduction de GaAs.

Pour analyser cette figure, il faut considérer séparément l'effet de l'alliage et l'effet de la contrainte.

Effet de contrainte :

Nous constatons qu'avec l'incorporation d'indium, le ternaire GaInAs est en compression par rapport à GaAs, ce qui provoque une augmentation de l'énergie de bande interdite.

Dans le cas de GaAsN, ce ternaire étant en contrainte extensive, on s'attend donc à une réduction de l'énergie de bande interdite.

Effet d'alliage :

Nous obtenons à partir de la loi décrivant l'énergie de bande interdite du ternaire GaInAs une diminution de cette dernière par rapport à GaAs. En combinant l'effet de contrainte et l'effet d'alliage sur GaInAs, nous obtenons une diminution du niveau de la bande de conduction et une augmentation du niveau de la bande de valence en incorporant de l'indium, ce résultat provient du fait que le phénomène d'alliage est prépondérant. Un puits quantique GaInAs/GaAs aura donc la configuration type I.

Le comportement du côté de GaAsN est différent car l'énergie de la bande interdite de ce matériau n'obéit pas à la même loi que GaInAs. Un modèle phénoménologique [37] permet de décrire un couplage entre le niveau localisé d'azote et les états étendus de la bande de conduction pour obtenir aussi une chute très prononcée de l'énergie de la bande interdite en incorporant une petite quantité d'azote. Ce modèle suppose que l'effet de l'azote n'agit que sur la bande de conduction. L'influence sur la bande de valence se fait seulement par l'effet de contrainte. Par conséquent, on s'attend à une diminution de la bande de conduction accompagnée d'une augmentation de la bande de valence à cause de la contrainte extensive qui induit une fermeture du gap; ainsi la bande des trous légers se placera au dessus de celle des trous lourds.

Les flèches sur la figure 1.9 indiquent l'évolution des bandes de conduction et de valence suite à l'incorporation de l'azote. Pour un rapport des deux compositions donnés ($x \sim 3y$), il est possible d'obtenir un quaternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ en accord de maille avec GaAs.

La densité de courant de seuil d'un laser à semiconducteur est donnée par la relation $J_{th} = J_0 \cdot \exp\left(\frac{T}{T_0}\right)$, où T est la température de fonctionnement de la diode et T_0 une grandeur caractéristique du comportement en température.

La densité de courant de seuil dépend de la discontinuité des bandes de conduction; d'après Kondow [34] à partir de $\Delta E_c = 300$ meV, T_0 vaut 180K qui est la valeur minimale acceptable pour éviter une fuite importante des électrons vers les barrières.

Ainsi un meilleur confinement des électrons est attendu pour les structures GaInAsN/GaAs comparé aux structures GaInAsP/InP comme le montre la figure 1.10.

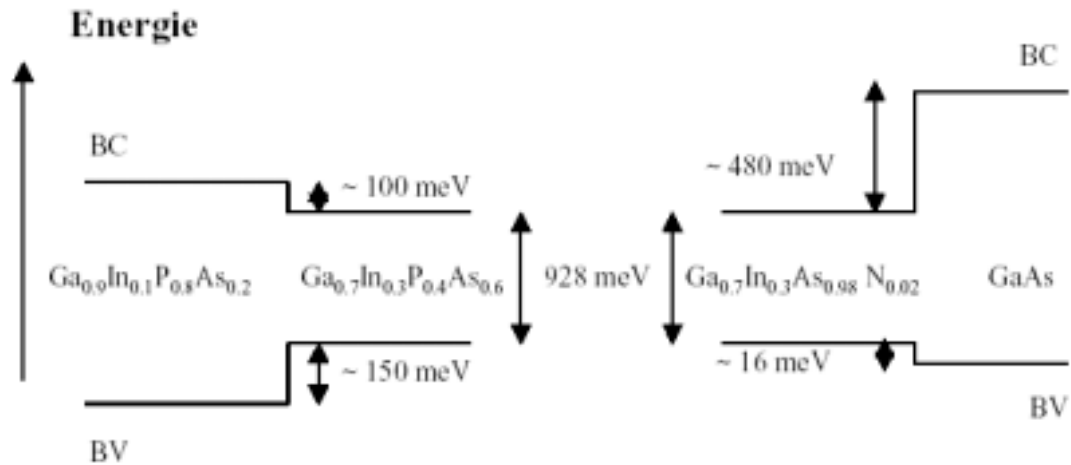


Figure 1.10 : Illustration du meilleur confinement électronique attendu avec le matériau GaInAsN, par rapport au matériau GaInAsP.

Les hétérostructures GaInNAs/GaAs permettent d'atteindre une valeur de ΔE_c suffisante pour obtenir un meilleur confinement des électrons, ce qui permet d'avoir un courant de seuil assez faible et par suite des diodes laser qui fonctionnent sans dispositif de refroidissement. Ce type d'hétérostructure a rendu possible la réalisation de dispositifs laser émettant par la surface (VCSEL).

La technologie VCSEL procure un faisceau laser qui se propage perpendiculairement au plan des couches (figure 1.11). Cette technologie permet de réduire le volume d'amplification, donc d'obtenir un courant de seuil plus faible et fournit une divergence du faisceau très faible comparée à celle des diodes laser classique.

La fabrication de lasers VCSEL profite d'une part, des avantages que peuvent apporter des substrats GaAs, à savoir un coût faible, une maturité au niveau de la fabrication et d'autre part, un fort coefficient de réflexion, supérieur à 99% grâce à la mise en place de miroirs de Bragg constitués de deux matériaux à fort contraste d'indice (AlGaAs/GaAs). La diode VCSEL pose problème dans le cas de la filière InP. En effet, il n'est pas possible d'obtenir des miroirs de Bragg suffisamment réfléchissants à cause de la faible différence d'indice de réfraction entre les matériaux pouvant être épitaxiés sur substrat InP.

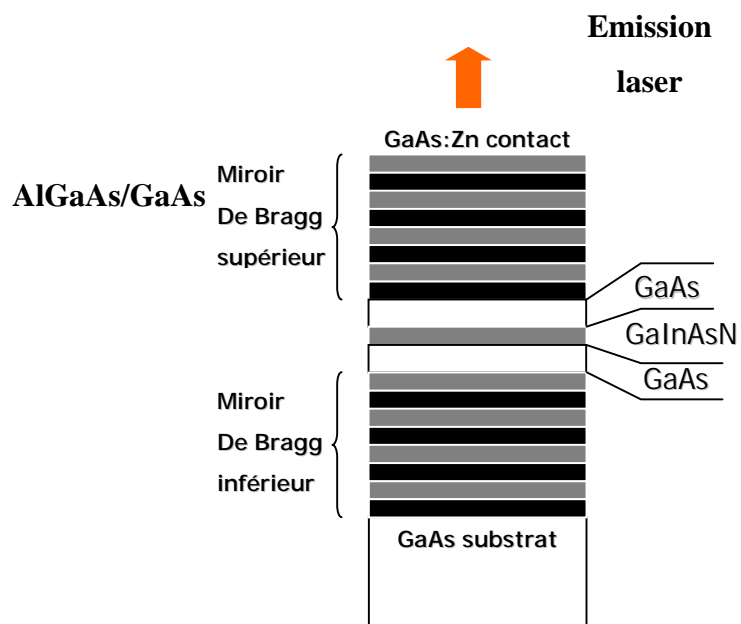
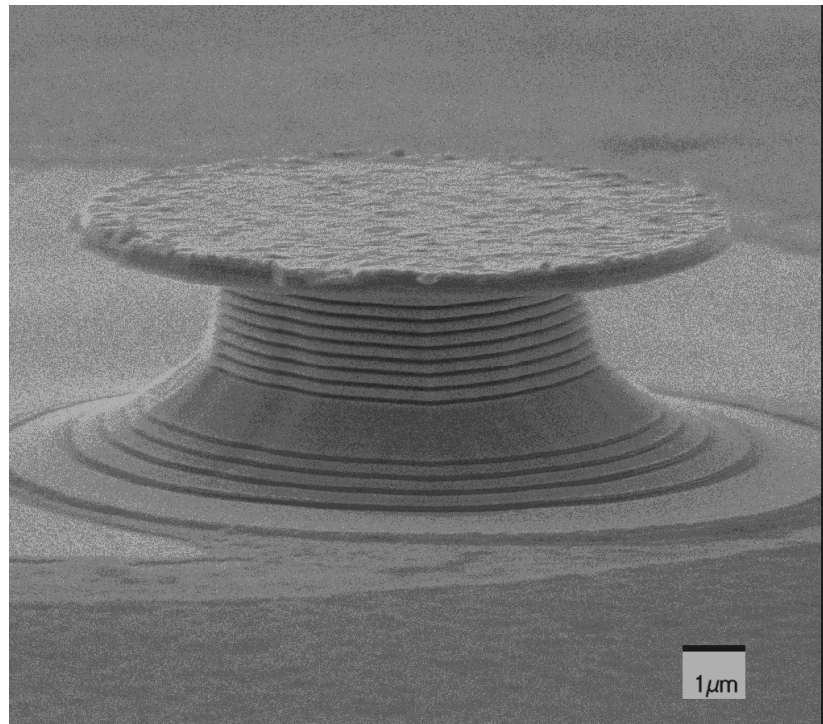


Figure 1.11 : Représentation schématique d'une diodes laser à cavité verticale émettant par la surface (VCSEL) [38] et une image électronique d'un VCSEL [39].

3.4 Les transistors bipolaires à hétérojonction :

Le matériau GaInAsN serait un bon candidat pour se substituer à GaAs en tant que couche de base (dopée p) des transistors bipolaires à hétérojonction (TBH) déposés sur un substrat GaAs [40]. Un matériau de plus faible gap que GaAs est souhaitable afin de réduire la dissipation de puissance dans ce type de transistor car des matériaux à faible gap induisent une faible valeur de la tension d'entrée [41].

4 Détermination des états électroniques dans les puits quantiques :

4.1 Théorie $k.p$:

En partant des fonctions et énergies propres au centre de la zone de Brillouin ($k=0$) pour un semi-conducteur III-V, on peut déterminer la relation de dispersion locale des bandes de conduction et de valence pour des valeurs du vecteurs d'onde voisins de $k=0$, c'est ce qu'on appelle *l'approximation $k.p$* développée par Kane [42].

L'hamiltonien d'un électron dans un cristal massif s'écrit [43]:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m_0} + V(r) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \wedge \vec{P}) \cdot \vec{\sigma} \quad (1.3)$$

Où $\vec{P} = -i\hbar\nabla$ est le vecteur d'impulsion, m_0 est la masse de l'électron libre, $V(r)$ représente le potentiel cristallin périodique et $\vec{\sigma}$ est le spin de l'électron représenté par les matrices de Pauli. L'équation de Schrödinger qu'il faudra résoudre est :

$$H\psi_{n\vec{k}} = E_{n\vec{k}}\psi_{n\vec{k}} \quad (1.4)$$

Les fonctions d'onde $\psi_{n\vec{k}}$ résultent du théorème de Bloch et s'écrivent sous la forme suivante:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp i\vec{k} \cdot \vec{r} \quad (1.5)$$

$u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ est la partie périodique de la fonction de Bloch et $\exp i\vec{k} \cdot \vec{r}$ est un terme d'onde plane. n représente l'indice de bande et \vec{k} le vecteur d'onde de l'électron.

On a :

$$\begin{aligned}\vec{P}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})(\vec{P} + \hbar\vec{k})u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ \vec{P}^2\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})(\vec{P}^2 + 2\hbar\vec{k}\vec{P} + \hbar^2\vec{k}^2)u_{n\vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}\quad (1.6)$$

En omettant le terme du couplage spin-orbite, l'équation (1.3) s'écrit donc comme suit :

$$[H_c(\vec{k}=0) + w(\vec{k})]u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}}u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.7)$$

$$\text{Où } H_c(0) = \frac{P^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2}(\vec{\nabla}V \wedge \vec{P})\cdot\vec{\sigma} \quad \text{et} \quad W(\vec{k}) = \frac{\hbar^2k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\vec{k}\cdot\vec{P}$$

Lorsque k est petit, $W(\vec{k})$ est considéré comme un terme de perturbation.

Les solutions de l'équation de Schrödinger en $\vec{k}=0$ sont répertoriées dans le (tableau 1.1) :

$U_{n\Gamma}$	$ J, m_j\rangle$	ψ_{j, m_j}	$E(k=0)$
$U_{1\Gamma}$	$ S, 1/2, 1/2\rangle$	$iS\uparrow$	0
$U_{5\Gamma}$	$ P, 3/2, 3/2\rangle$	$1/\sqrt{2}(X+iY)\uparrow$	$-E_G$
$U_{3\Gamma}$	$ P, 3/2, 1/2\rangle$	$-\sqrt{2}/3Z\uparrow + 1/\sqrt{6}(X+iY)\downarrow$	$-E_G$
$U_{7\Gamma}$	$ P, 1/2, 1/2\rangle$	$1/\sqrt{3}Z\uparrow + 1/\sqrt{3}(X+iY)\downarrow$	$-E_G - \Delta_G$
$U_{2\Gamma}$	$ S, 1/2, -1/2\rangle$	$iS\uparrow$	0
$U_{6\Gamma}$	$ P, 3/2, -1/2\rangle$	$1/\sqrt{2}(X-iY)\downarrow$	$-E_G$
$U_{4\Gamma}$	$ P, 3/2, -3/2\rangle$	$-\sqrt{2}/3Z\downarrow + 1/\sqrt{6}(X-iY)\uparrow$	$-E_G$
$U_{8\Gamma}$	$ P, 1/2, -1/2\rangle$	$1/\sqrt{3}Z\downarrow - 1/\sqrt{3}(X-iY)\uparrow$	$-E_G + \Delta_G$

Tableau 1.1 : Parties périodiques des fonctions de Bloch au centre de la zone de Brillouin, d'après Bastard [44].

Ainsi en développant les vecteurs $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ sur la base des $u_{m0}(\vec{r})$, on obtient :

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m C_{nm}(\vec{k})u_{m0}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Les coefficients $C_{nm}(\vec{k})$ sont donc solutions du système suivant :

$$\sum_m [(E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - E_{n\vec{k}}) \delta_{nm} + \frac{\hbar}{m_0} k \cdot P_{nm}] C_{nm}(\vec{k}) = 0 \quad (1.9)$$

Où $k \cdot P_{nm}$ représente le terme d'interaction entre les bandes n et m ($\langle u_{n0} | P_{nm} | u_{m0} \rangle$).

En général, la matrice complète de Kane se décompose dans la base des u_{n0} ($n=1$ à 8) en deux matrices; la première, traite de l'interaction entre les bandes Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 par l'intermédiaires des termes P_{nm} . La deuxième matrice est associée aux contributions des bandes plus éloignées grâce aux termes de perturbation au deuxième ordre p_{nl} qui seront donc négligés dans cette approche.

Ainsi donc la matrice de Kane développée dans la base des fonctions de Bloch en $\vec{k} = 0$ est comme suit [44]:

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & P\hbar k_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_- & \sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_- \\ P\hbar k_- & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & 0 & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_- & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z & 0 & 0 & -E_g - \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & \sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_- & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_+ & \sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_+ & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & P\hbar k_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z \\ 0 & 0 & 0 & 0 & P\hbar k_- & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_+ & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & 0 & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_+ & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z & 0 & 0 & -E_g - \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{pmatrix}$$

Tableau 1.2 : Matrice de Kane dans la base des fonctions de Bloch en Γ [44].

L'origine des énergies est prise au minimum de la bande de conduction Γ_6 . De plus, on

a :

$$k_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(k_x \pm ik_y)$$

$$P = -\frac{i}{m_0} \langle S | p_{\alpha} | \beta \rangle \quad \text{avec } \alpha = x, y \text{ ou } z \text{ et } \beta = X, Y \text{ ou } Z$$

P est l'élément de la matrice de Kane.

En prenant l'axe z comme axe de quantification du moment cinétique, on obtient donc ($k_x = k_y = 0$) ; la matrice de Kane devient donc diagonale par blocs et il est ainsi possible

d'obtenir les relations de dispersion suivantes, en posant $E' = E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$:

$$\begin{cases} E' = -E_g & (1) \\ E'(E' + E_g)(E' + E_g + \Delta) = \hbar^2 k^2 P^2 (E' + E_g + \frac{2}{3}\Delta) & (2) \end{cases} \quad (1.10)$$

La première relation (1) concerne les trous lourds, elle décrit la dispersion des trous lourds, cette relation ne donne pas une description convenable de la bande relative au trous lourds, il faudra donc considérer l'interaction de Γ_{8H} avec des bandes plus éloignées.

Le deuxième terme (2) est lié aux particules légères (électrons et trous légers, trous issus de la bande spin-orbite), il traduit la non-parabolicité des bandes dues à leur interaction.

4.2 Modèle de la fonction enveloppe :

Nous traiterons l'insertion d'une couche d'un matériau A dans le semiconducteur B pour former un puits quantique qui sera considéré comme un potentiel perturbateur U s'étendant sur plusieurs paramètres de maille sans pour autant rompre la périodicité du cristal dans le plan des couches [45].

Nous pourrions donc écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$[H(0) + U(\vec{r})]\chi(\vec{r}) = E\chi(\vec{r}) \quad (1.11)$$

$H(0)$ est l'hamiltonien du cristal non perturbé qui admet comme fonctions propres les fonctions de Bloch $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$. Afin d'obtenir une description du système il faut développer les fonctions d'onde du puits quantique sur les fonctions d'onde des deux matériaux A et B.

$$\chi(\vec{r}) = \sum_{n,\vec{k}} C_{n\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}^{A,B}(\vec{r}) \quad (1.12)$$

Ou encore :

$$\chi(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{k}} C_{n\vec{k}} u_{n\vec{k}}^{A,B}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (1.13)$$

On développe la fonction d'onde au voisinage d'un extremum de la structure de bande situé en $\vec{k} = \vec{k}_0$. Aussi dans ce domaine nous pourrons faire l'approximation suivante :

$$u_{n\vec{k}}^{A,B}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}_0}^{A,B}(\vec{r})$$

Pour définir les fonctions propres dans une hétérostructure à puits quantique, il est nécessaire de considérer les deux approximations suivantes :

- D'une part, les coefficients $C_{n\vec{k}}$ doivent être localisés autour de \vec{k}_0 .
- Les parties périodiques des fonctions de Bloch en $\vec{k} = \vec{k}_0$ sont identiques pour les deux matériaux du puits et barrière, ainsi :

$$u_{n\vec{k}_0}^A(\vec{r}) = u_{n\vec{k}_0}^B(\vec{r}) = u_{n\vec{k}_0}(\vec{r})$$

En supposant que les coefficients $C_{n\vec{k}}$ ne dépendent que de \vec{k} , on obtient :

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}) &= \sum_n u_{n\vec{k}_0}(\vec{r}) \sum_{\vec{k}=\vec{k}_0} C_{n\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \\ \chi(\vec{r}) &= \sum_n u_{n\vec{k}_0}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_0\vec{r}) \sum_{\vec{k}=\vec{k}_0} C_{n\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \end{aligned}$$

En utilisant le changement de variable suivant $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ on obtient :

$$\chi(\vec{r}) = \sum_n u_{n\vec{k}_0}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k}_0\vec{r}) \sum_{\vec{q}} C'_{n\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (1.14)$$

Le terme $\sum_{\vec{q}} C'_{n\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r})$ représente la fonction enveloppe associée à la bande n et il est noté $F_n(\vec{r})$; c'est aussi la transformée de Fourier des coefficients $C_{n\vec{k}}$.

Nous pourrons donc écrire :

$$\chi(\vec{r}) = \sum_n \psi_{n\vec{k}_0}(\vec{r}) \cdot F_n(\vec{r}) \quad (1.15)$$

La localisation des coefficients $C_{n\vec{k}}$ autour de \vec{k}_0 est valide si les fonctions $F_n(\vec{r})$ varient lentement à l'échelle de la maille atomique des matériaux puits et barrière constituant l'hétérostructure.

4.3 Modèle à une bande :

Ce modèle permet le calcul des niveaux d'énergies dans un puits quantique idéal en ne tenant compte que d'une seule bande supposée parabolique. La fonction d'onde au voisinage de $\vec{k} = 0$ se met sous la forme suivante :

$$\chi(\vec{r}) = u_{\Gamma}(\vec{r}) \times F(\vec{r}) \quad (1.16)$$

En prenant la direction [001] comme axe de croissance, il s'en suit que le potentiel perturbateur U n'a une dépendance que par rapport à z d'autant plus que la périodicité du cristal n'est pas rompue ; ainsi le vecteur d'onde $\vec{k}_{//}$ reste le même à la traversée entre le puits et la barrière, par conséquent on pourra donc séparer les variables z et (x,y) . La fonction enveloppe s'écrira sous la forme suivante :

$$F(\vec{r}) = f(z) \cdot \exp(i\vec{k}_{//} \cdot \vec{r}_{//}) \quad (1.17)$$

avec $f(z)$ solution de l'équation de Ben Daniel et Duke [46] :

$$\left[U(z) - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_{\perp}} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m_{//}} \right] f(z) = E f(z) \quad (1.18)$$

$m_{//}$: masse effective dans le plan des couches (Ox, Oy).

m_{\perp} : masse effective suivant l'axe Oz.

$$\begin{cases} U(z) = 0 & -\frac{L_p}{2} < z < \frac{L_p}{2} \\ U(z) = V_0 & |z| > \frac{L_p}{2} \end{cases}$$

V_0 est le décalage de bande.

En prenant l'origine de l'axe Oz au centre du puits, les fonctions d'onde des différents états du puits retrouvent les propriétés de symétrie du système, elles sont alternativement paires et impaires et s'écrivent comme suit pour $k_{//} = 0$:

$$\text{Etats pairs} \quad \begin{cases} N_p \cos(k_p \cdot z) & \text{dans le puits} \\ N_B \exp[\pm k_B \cdot (z \pm \frac{L_p}{2})] & \text{dans la barrière} \end{cases}$$

$$\text{Etats impairs} \quad \begin{cases} N_p \sin(k_p \cdot z) & \text{dans le puits} \\ \pm N_B \exp[\mp k_B \cdot (z \mp \frac{L_p}{2})] & \text{dans la barrière} \end{cases}$$

$$\text{Sachant que : } k_p = \sqrt{\frac{2m_p E}{\hbar^2}} \quad \text{et} \quad k_B = \sqrt{\frac{2m_B (V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

$k_p(k_B)$: Vecteur d'onde dans le puits (dans la barrière)

L_p : Largeur du puits

$m_p(m_B)$: Masse effective des porteurs dans le puits (dans la barrière) suivant l'axe Oz

N_p, N_B : Constantes de normalisation de la fonction d'onde

Comme cela a été dit auparavant les parties périodiques des fonctions de Bloch sont supposées égales dans les deux matériaux de l'hétérostructure, les conditions de continuité de la fonction d'onde et de la densité de courant aux interfaces conduisent au deux équations suivantes pour $k_{//} = 0$:

$$\text{Pour } z = \pm \frac{L_p}{2}$$

$$\begin{cases} f_p(z) = f_B(z) \\ \frac{1}{m_p} \frac{\partial f_p(z)}{\partial z} = \frac{1}{m_B} \frac{\partial f_B(z)}{\partial z} \end{cases} \quad (1.19)$$

En résolvant ce système, nous obtenons une équation dont les solutions sont les énergies de confinement des porteurs dans le puits pour:

les états pairs :

$$\begin{aligned} \left| \cos\left(\sqrt{\frac{2m_p E}{\hbar^2}} L_p\right) \right| &= \sqrt{\frac{m_B E}{m_B E + m_p (V_0 - E)}} \\ \tan\left(\sqrt{\frac{2m_p E}{\hbar^2}} L_p\right) &> 0 \end{aligned} \quad (1.20)$$

et les états impairs :

$$\begin{aligned} \left| \sin\left(\sqrt{\frac{2m_p E}{\hbar^2}} L_p\right) \right| &= \sqrt{\frac{m_B E}{m_B E + m_p (V_0 - E)}} \\ \tan\left(\sqrt{\frac{2m_p E}{\hbar^2}} L_p\right) &< 0 \end{aligned} \quad (1.21)$$

5 Applications aux hétérostructures contraintes :

5.1 Généralités :

L'épitaxie de matériaux désaccordés est devenue bien maîtrisée, grâce notamment aux progrès accomplis au niveau des techniques de croissance. Ainsi, l'accord de maille n'est plus un impératif, mieux encore les effets des contraintes sont exploités dans plusieurs composants électroniques et optoélectroniques performants. En effet, l'utilisation d'hétérostructures à puits quantiques contraints permet d'ajuster la longueur d'onde d'émission, en modifiant les positions en énergie des bandes de valence et de conduction.

Deux cas distincts doivent être envisagés lorsque l'on considère une hétérostructure :

- La filière adaptée en maille : c'est le cas le plus favorable où tous les matériaux épitaxiés sont en accord de maille avec le substrat et par conséquent aucune dislocation ne pourra exister.
- La filière pseudomorphique : les matériaux épitaxiés ont des paramètres différents mais pas trop éloignés. Lors de la croissance d'une couche semiconductrice de paramètre de maille a_c différent de celui du substrat (plus épais) a_s , c'est le matériau support qui impose son paramètre de maille dans le plan de la couche. Par conséquent, la couche épitaxiée devient le siège de contraintes en **compression** si ($a_c > a_s$) ou en **tension** si ($a_c < a_s$) : entraînant ainsi une déformation tétragonale de sa maille.

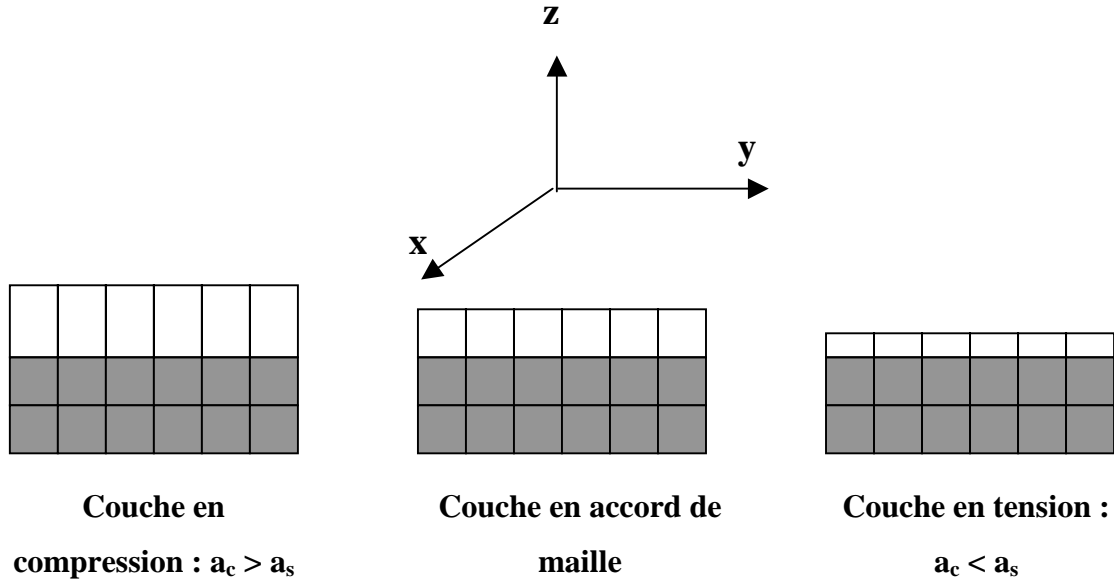


Figure 1.12 : Différentes configurations de croissance en accord ou en désaccord de maille sur un substrat épais.

En considérant le dépôt d'une couche pseudomorphique dans la direction de croissance (001), l'adaptation du paramètre de maille de la couche épitaxiale avec le substrat dans le plan de la couche donne lieu aux déformations suivantes :

- dans le plan de la couche : $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_s - a_c}{a_c} = \varepsilon_{//}$

- dans la direction de croissance : $\varepsilon_{zz} = \frac{a_{\perp} - a_c}{a_c} = \varepsilon_{\perp}$

La matrice d'élasticité relie le tenseur des contraintes $[\sigma]$ au tenseur des déformations $[\varepsilon]$.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

La surface de la couche est libre de toute contraintes, on obtient donc :

$$\vec{\sigma} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \vec{0} \text{ ou encore } \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

On peut raisonnablement supposer que la déformation de la couche est homogène et $\varepsilon_{xy} = 0$ (absence de cisaillement)

$$\varepsilon_{xy} = 0$$

$$\text{Il vient donc : } \varepsilon_{xz} = \frac{\sigma_{xz}}{C_{44}} = 0$$

$$\varepsilon_{yz} = \frac{\sigma_{yz}}{C_{44}} = 0$$

A partir de la relation 1.22 qui lie les contraintes aux déformations, nous pouvons écrire :

$$\sigma_{zz} = C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + C_{11}\varepsilon_{zz} = 0 \quad (1.23)$$

La contrainte est donc biaxiale planaire et nous avons :

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//} \quad (1.24)$$

Le paramètre de maille a_{\perp} s'exprime alors sous la forme :

$$a_{\perp} = a_0 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} (a_s - a_0) \quad (1.25)$$

Relaxation de la couche épitaxiale :

L'énergie d'origine élastique emmagasinée dans la couche contrainte s'écrit, par unité de volume, comme suit :

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} = (C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}}) \varepsilon_{//}^2 \quad (1.26)$$

Si l'épaisseur de la couche déposée est notée L , l'énergie de déformation élastique par unité de surface est donc :

$$E_{elas} = W.L = (C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}}) \varepsilon_{//}^2 . L \quad (1.27)$$

Une épitaxie sera qualifiée de pseudomorphe lorsque la couche déposée sera exempte de tout défaut; cette dernière demeure ainsi jusqu'à ce qu'elle atteigne une épaisseur appelée *épaisseur critique* L_c correspondant à la limite de la déformation élastique qu'elle peut supporter. L'épaisseur critique correspond à la situation où l'énergie élastique est suffisante pour créer un réseau de dislocations qui affecte la qualité cristalline du matériau.

Epaisseur critique pour la relaxation plastique

Il est souvent indispensable de pouvoir estimer l'épaisseur critique lors de la relaxation plastique d'une couche épitaxiale; pour cela nous allons décrire deux modèles théoriques que nous avons examinés pour évaluer ce paramètre. Le premier modèle est celui de Matthews et Blakeslee [47,48], il est certainement le plus largement utilisé pour évaluer l'épaisseur critique. Dans ce modèle, on suppose qu'à l'équilibre thermodynamique, les dislocations de rattrapage ont pour origine des dislocations préexistantes dans le substrat comme le montre la figure 1.13a qui vont émerger dans la couche épitaxiée (figures 1.13b et 1.13c). Deux forces essentielles régissent les dislocations émergentes :

- ❑ La force de glissement, générée par la contrainte qui tend à courber les dislocations dans le plan de la couche.
- ❑ La force de tension de ligne des dislocations qui résiste à cette courbure

Des dislocations préexistantes dans le substrat sont donc répliquées dans la couche épitaxiée, y demeurent jusqu'à l'épaisseur critique où elles commencent alors, sous l'effet de la contrainte, à glisser latéralement jusqu'à l'interface pour y créer une dislocation de désaccord.

L'épaisseur critique est définie comme étant l'épaisseur au-delà de laquelle la force de glissement est supérieure à la tension de ligne.

L'épaisseur critique h_c est donc donnée par la solution de l'équation implicite suivante :

$$\varepsilon_{//} = \frac{b(1-\nu.\cos^2 \alpha)}{8.h_c.\pi.(1+\nu).\cos \lambda} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (1.28)$$

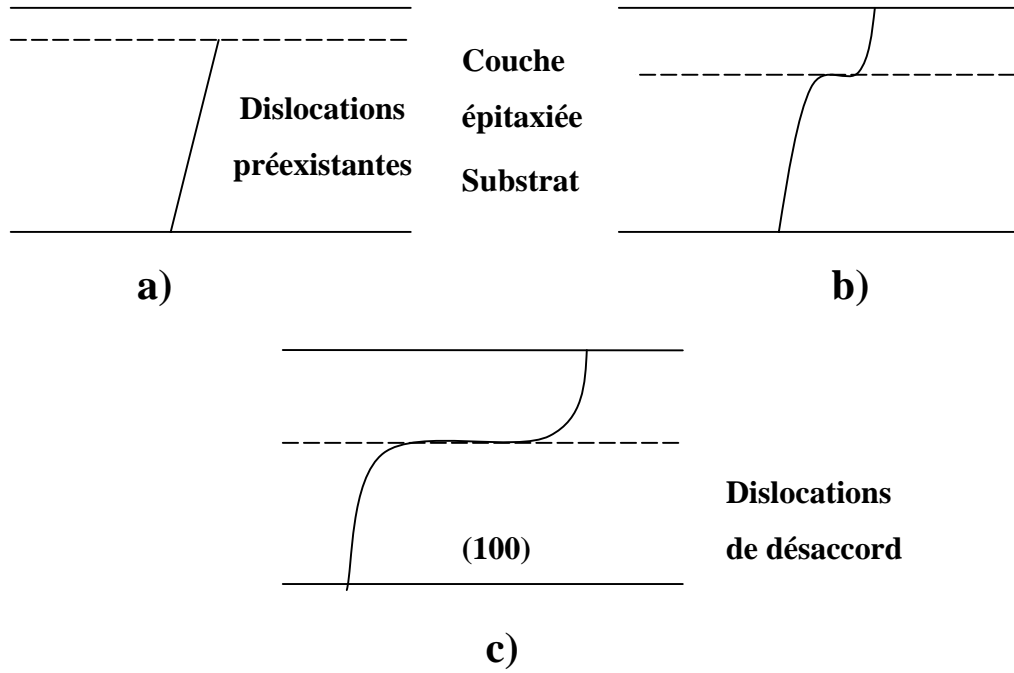


Figure 1.13 : Schéma de formation d'un segment de dislocations de rattrapage à l'interface couche/substrat généré par des dislocations préexistantes dans le substrat, d'après Matthews et Blakeslee [38], en a) est représentée une dislocation préexistante dans le substrat en b) et c) au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche augmente, cette dislocation émerge à la surface de la couche déposée.

Où b est le module de Burgers des dislocations ($b = \frac{a_c}{\sqrt{2}}$), a_c est le paramètre de la maille de la couche.

ν est le coefficient de Poisson de la couche : ($\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$), les C_{ij} étant les constantes d'élasticité du matériau.

α est l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation de rattrapage et λ est l'angle entre le vecteur de Burgers et la direction, dans le plan de l'interface, qui est perpendiculaire à l'intersection du plan de glissement et l'interface; τ représente la contrainte de cisaillement et \vec{N} est un vecteur normal au plan de dislocations. Un schéma explicatif est présenté sur la figure 1.14. Les dislocations rencontrées pour les matériaux III-V sont en général de type 60° [49], soit : $\cos\alpha = \cos\lambda = 0,5$

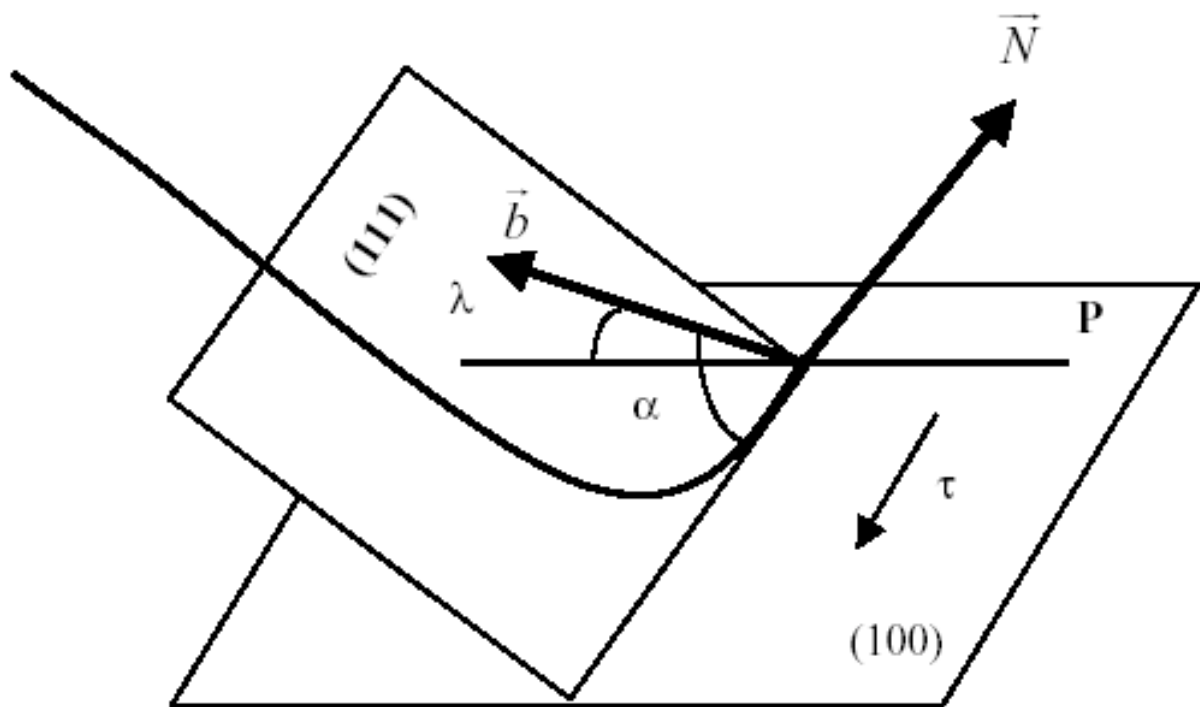
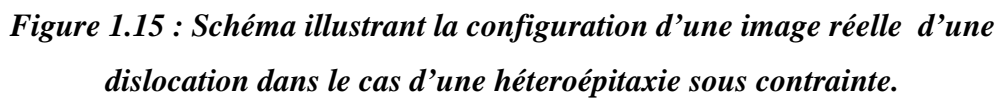


Figure 1.14 : Représentation d'une dislocation de rattrapage et de son vecteur de Burgers par rapport au plan (100) et (111) [38].

Cependant, ce modèle assez simpliste n'est pas satisfaisant pour deux raisons :

- ❑ Les densités de dislocations observées aux interfaces couche/substrat sont très largement supérieures aux densités de dislocations préexistantes dans le substrat.
- ❑ Ce modèle sous-estime l'épaisseur critique expérimentale et il ne rend pas compte de l'augmentation de l'épaisseur critique observée avec la réduction de la température de dépôt.

Un autre modèle a été proposé par Fischer et coll [50]. Il prend en compte les interactions élastiques entre les dislocations. La condition de contrainte nulle à la surface libre est satisfaite en plaçant une « image de dislocation » à l'extérieur du cristal de telle manière que son champ de tension à la surface annule celui de la dislocation réelle figure 1.15.

$$\tau = \cos \phi . \cos \lambda . [2G \frac{(1+v)}{(1-v)}] . \left\{ \left[\frac{a_s - a_c}{a_c} \right] - \left[\frac{b \cos \lambda}{p} \right] \right\} \quad (1.29)$$


Mais, en même temps que la contrainte se relaxe par création de dislocations, ces dernières créent un champ de contrainte autour d'elles. D'après Hirth [52], une dislocation produit sur un cylindre de rayon R coaxial à la ligne de dislocation un champ de cisaillement :

$$\tau_s = \left\{ \cos \phi G b \left[\frac{(1-\frac{\nu}{4})}{4\pi R(1-\nu)} \right] \right\} \ln\left(\frac{R}{b}\right) \quad (1.30)$$

Une dislocation réelle dite secondaire à une distance p de la dislocation réelle primaire subit une superposition des champs de contrainte dus à la dislocation image et à la dislocation primaire réelle. Pour en tenir compte, le demi espacement entre les dislocations $p/2$ est remplacé par un demi espacement \bar{R} de module $R_{h,p} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{h^2} + \frac{4}{p^2}}}$ (où h est l'épaisseur de la couche) dans l'expression de τ et τ_s est calculée pour $R = R_{h,p}$.

Pour une épaisseur h et une distance p donnée, c'est l'excès $\tau_{exc} = \tau - \tau_s$ qui permet la poursuite de la relaxation.

L'épaisseur critique est ainsi obtenue pour $\tau_{exc} = 0$ et $p \rightarrow \infty$ par la formule suivante [50] :

$$\varepsilon_{//} = \frac{b \cos \lambda}{2h_c} \cdot \left[1 + \frac{(1-\frac{\nu}{4})}{4\pi \cos^2 \lambda (1+\nu)} \ln\left(\frac{h_c}{b}\right) \right] \quad (1.31)$$

Ce modèle permet de mieux comprendre le mécanisme qui régit la relaxation de contrainte et la propagation des défauts dans les hétérostructures contraintes. De plus, il prédit assez correctement l'épaisseur critique de la couche contrainte. Les figures 1.16 a), 1.16 b) 1.16 c), 1.16 d) décrivent l'évolution de l'épaisseur critique en fonction de la concentration en azote pour GaAsN/GaAs et InGaAsN/GaAs calculée par les deux modèles précédemment décrits.

Nous avons donc adopté ce dernier modèle dans les estimations des épaisseurs critiques des échantillons que nous avons étudiés.

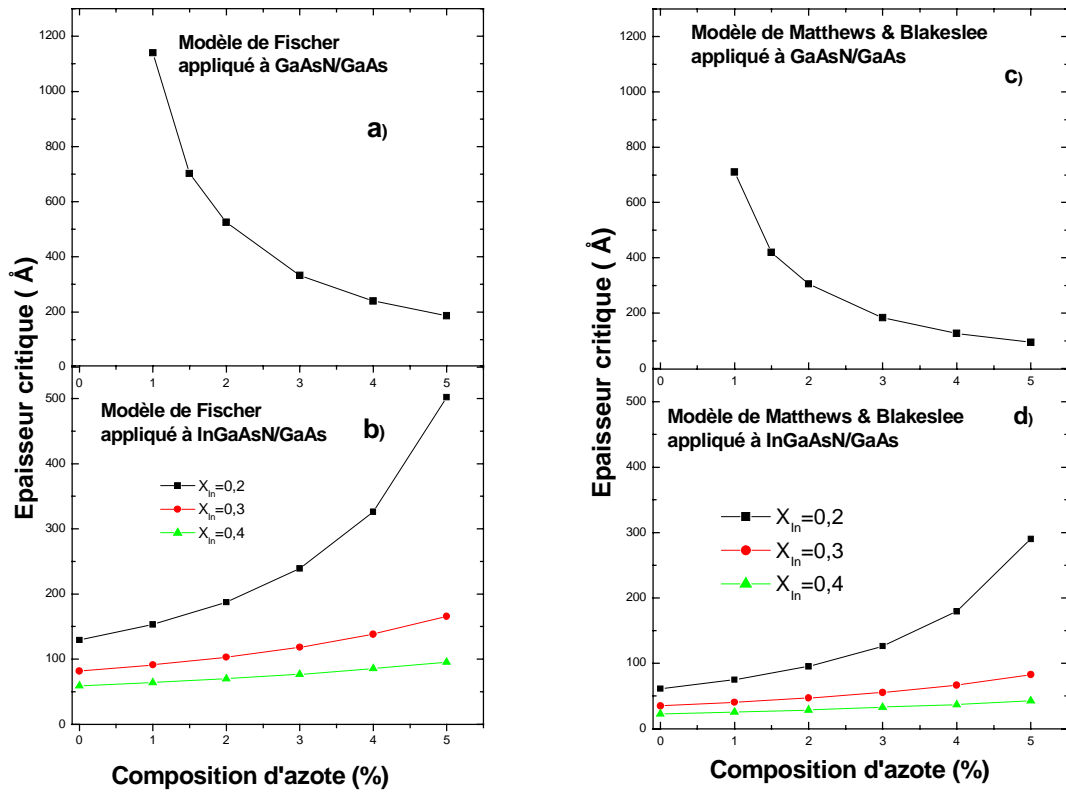


Figure 1.16 : Comparaison des épaisseurs critiques calculées par le modèle de Fischer et celui de Matthews et Blakeslee en fonction de la composition d'azote a) et c) pour GaAsN/GaAs b) et d) pour GaInAsN/GaAs.

5.2 Effet de la déformation tétragonale sur la structure de bande :

La contrainte biaxiale crée une déformation anisotrope du réseau cristallin; nous pouvons distinguer deux cas de figures :

- Sous l'effet d'une compression biaxiale, nous assistons à une ouverture du gap accompagnée d'une levée de dégénérescence des bandes de valence correspondant à $J=3/2$ en $\vec{k} = \vec{0}$; ainsi la bande des trous lourds est placée au dessus de celle des trous légers. Dans le plan de la couche (x,y), la masse effective des porteurs de la bande $|3/2, \pm 3/2\rangle$ (trous lourds) est plus faible que celle des porteurs de la bande $|3/2, \pm 1/2\rangle$ (trous légers).

Dans le cas d'une tension biaxiale, l'énergie de la bande interdite est réduite par le biais de la composante hydrostatique. La levée de dégénérescence déplace la bande de valence

$|3/2, \pm 1/2\rangle$ vers les hautes énergies, dans le plan de la couche (x,y), sa masse effective est plus importante que celle correspondant à la bande $|3/2, \pm 3/2\rangle$

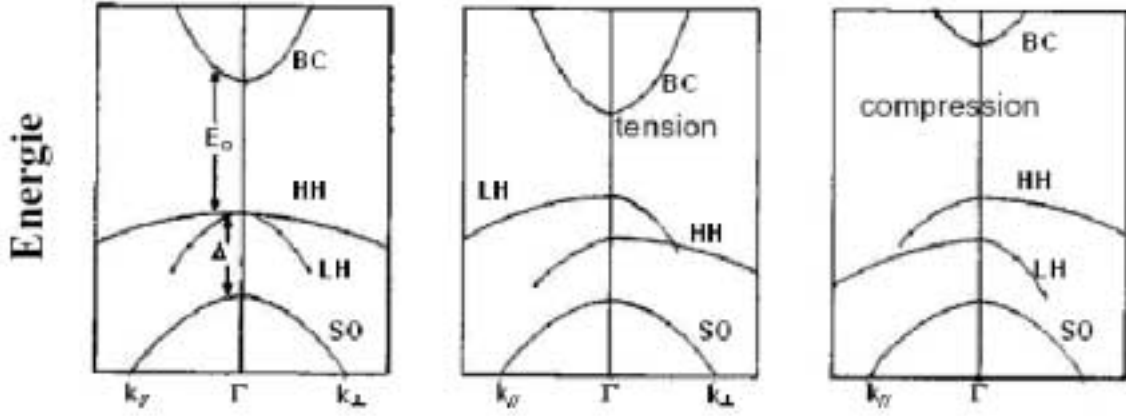


Figure 1.17 : Effet de la déformation tétragonale (non contrainte-tension-compression) sur la structure de bande des III-V à gap direct [30].

5.3 Matrice des potentiels de déformation :

En raison de l'abaissement de symétrie que subit le cristal suite à la déformation tétragonale, il convient maintenant de déterminer de façon quantitative la modification des niveaux d'énergie. Pour cela, plusieurs auteurs ont élaborés des analyses en détails dans le cadre du formalisme des potentiels de déformation [53-55].

On considère un matériau massif subissant une contrainte biaxiale, l'hamiltonien H_{ε} développé dans la base des fonctions de Bloch en $k=0$ est la somme de deux hamiltoniens : H_{so} est l'hamiltonien spin-orbite et H_{def} l'hamiltonien qui regroupe tous les termes de déformations.

$$H_{\varepsilon} = H_{so} + H_{def} \quad (1.32)$$

Dans le cas d'une contrainte biaxiale planaire, H_{ε} est diagonal par blocs dans le base $|J, m_j\rangle$, et s'écrit dans le sous espace $(U_{1\Gamma}, U_{5\Gamma}, U_{3\Gamma}, U_{7\Gamma})$, d'après Pollack [56] :

$$H_\varepsilon = \begin{pmatrix} U_{1\Gamma} & U_{5\Gamma} & U_{3\Gamma} & U_{7\Gamma} \\ \delta E_h^{BC} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta E_h^{BV} - \frac{\delta E_s}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta E_h^{BV} + \frac{\delta E_s}{2} & -\frac{\delta E_{s'}}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{\delta E_{s'}}{\sqrt{2}} & \delta E_{h'}^{BV} - \Delta \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

Les termes hydrostatiques déplacent d'une part les bandes Γ_6, Γ_7 et Γ_8 respectivement de :

$$\begin{aligned} \delta E_h^{BC} &= a_c (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \\ \delta E_h^{BV} &= a_v (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \\ \delta E_{h'}^{BV} &= a_{v'} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \end{aligned} \quad (1.34)$$

Les termes uniaxiaux ont deux effets sur la bande de valence en $\mathbf{k}=0$: une levée de dégénérescence et un couplage trous légers-spin orbite entre les bandes Γ_7 et Γ_{8L} ; les termes correspondants sont représentés respectivement par δE_s et $\delta E_{s'}$:

$$\begin{aligned} \delta E_s &= 2b(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx}) \\ \delta E_{s'} &= 2b'(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx}) \end{aligned} \quad (1.35)$$

En général nous nous plaçons dans le cas où les potentiels de déformation hydrostatique ($a_v = a_{v'}$) de cisaillement sont égaux ($b = b'$). La diagonalisation de la matrice H_ε permet de remonter aux valeurs propres des énergies, ce qui nous donne les variations des positions relatives des bandes $\Gamma_6, \Gamma_{8H}, \Gamma_{8L}$ et Γ_7 en $\mathbf{k}=0$ suivantes :

$$\begin{aligned} \delta E_C &= \delta E_h^{BC} \\ \delta E_{HH} &= \delta E_h^{BV} - \frac{\delta E_s}{2} \\ \delta E_{LH} &= \delta E_h^{BV} + \frac{\delta E_s}{4} - \frac{\Delta}{2} + \frac{\Delta}{2} \sqrt{1 + \frac{\delta E_s}{\Delta} + \frac{9}{4} \left(\frac{\delta E_s}{\Delta} \right)^2} \\ \delta E_{SO} &= \delta E_h^{BV} + \frac{\delta E_s}{4} - \frac{\Delta}{2} - \frac{\Delta}{2} \sqrt{1 + \frac{\delta E_s}{\Delta} + \frac{9}{4} \left(\frac{\delta E_s}{\Delta} \right)^2} \end{aligned} \quad (1.36)$$

En se plaçant, dans l'approximation : $\frac{\delta E_s}{\Delta} \ll 1$, nous pouvons effectuer le développement limité suivant : $(1+x)^{1/2} \sim 1 + \frac{x}{2} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{2} - 1\right) \frac{x^2}{2!}$, ce qui permet d'exprimer plus simplement δE_{LH} et δE_{SO} :

$$\begin{aligned}\delta E_{LH} &= \delta E_h^{BV} + \frac{\delta E_s}{2} + \frac{\delta E_s^2}{2\Delta} \\ \delta E_{SO} &= \delta E_h^{BV} - \Delta - \frac{\delta E_s^2}{2\Delta}\end{aligned}\tag{1.37}$$

5.4 Relation de dispersion d'un matériau contraint :

L'hamiltonien d'un matériau massif subissant une contrainte biaxiale planaire s'écrit de la façon suivante :

$$H_T = H_c(k) + H_\varepsilon\tag{1.38}$$

$H_c(k)$ est l'hamiltonien caractéristique de l'interaction k.p, représentatif des semiconducteurs III-V classiques dans lequel ont été négligés les termes k.p à l'ordre 2.

La matrice H_T est diagonale par bloc suivant l'axe de croissance lorsque $k_x = k_y = 0$ et dans ce cas on peut la représenter par deux composantes 4×4 identiques qu'on notera H_T^D .

En prenant comme origine des énergies le point Γ_6 qui correspond au bas de la bande de conduction, on peut écrire H_T dans la base des fonctions de Bloch en Γ :

$$H_T = \begin{pmatrix} H_T^D & 0 \\ 0 & H_T^D \end{pmatrix}\tag{1.39}$$

Avec :

$$\begin{aligned}\delta E_H &= \delta E_h^{BC} - \delta E_h^{BV} = (a_c - a_v)(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \\ \delta E_{H'} &= \delta E_h^{BC} - \delta E_{h'}^{BV} = (a_c - a_{v'})(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})\end{aligned}\tag{1.40}$$

$$H_T^D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z \\ 0 & -E_g - \delta E_H - \frac{\delta E_s}{2} & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & 0 & -E_g - \delta E_H + \frac{\delta E_s}{2} & -\frac{\delta E_{s'}}{\sqrt{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z & 0 & -\frac{\delta E_{s'}}{\sqrt{2}} & -E_g - \delta E_H - \Delta \end{pmatrix} \quad (1.41)$$

La résolution du déterminant séculaire $\det|H_T^D - EI| = 0$ donne les relations de dispersion implicites suivantes :

$$\begin{aligned} 1) \quad E'(k) &= -E_g - \delta E_H - \frac{\delta E_s}{2} \\ 2) \quad E'(k) &[(-E'(k) - \delta E_H + \frac{\delta E_s}{2} - E_g)(-E(k) - \delta E_H - \Delta - E_g) - \frac{\delta E_{s'}^2}{2}] = \\ &P^2\hbar^2k^2[-E'(k) + \frac{\delta E_H}{3} + \frac{2}{3}\delta E_H - \frac{\delta E_s}{6} + \frac{2}{3}\delta E_{s'} + E_g] \end{aligned} \quad (1.42)$$

L'énergie E' a été introduite pour alléger les équations en s'affranchissant du terme $\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}$, $E'(k) = E(k) - \frac{\hbar^2k^2}{2m_0}$

La relation 1) montre que la bande des trous lourds est découplée par rapport aux autres bandes. Afin de décrire convenablement cette bande il est impératif de prendre en compte les termes k.p d'ordre 2 (en k^2). Cependant, une bonne approximation de la masse effective des trous lourds est donnée par une masse indépendante de l'énergie (approximation parabolique) $m_{hh} = \frac{m_0}{(\gamma_1 - 2\gamma_2)}$ où γ_1 et γ_2 sont les paramètres de Luttinger; ainsi le modèle à une bande suffit pour déterminer correctement les niveaux de confinement des trous lourds.

La relation 2) traduit la dispersion des particules légères (électron, trous légers et spin orbite), l'effet de la contrainte sur la bande de conduction est convenablement décrit par cette relation d'autant plus qu'elle prend en compte la non-parabolicité de cette bande. Par contre les imperfections spécifiques à l'approche de Kane au niveau de la bande de valence sont accentuées dans le cas des matériaux sous compression biaxiale.

Le couplage entre le niveau d'azote et la bande de conduction du GaInAs sera donc modélisé en s'appuyant sur la théorie k.p; l'effet sur la bande de valence ne s'exprimera que

par le biais de la contrainte causée par l'introduction de l'azote dans la maille du GaInAs. Les modèles et leurs effets sur la structure de bande et les propriétés optiques du quaternaire seront développés dans les chapitres 3 et 4.

6 Conclusion du chapitre :

Nous avons présenté dans ce chapitre quelques éléments essentiels décrivant la structure de bande de bande des semiconducteurs III-V en général. Les propriétés particulières des alliages Ga(In)AsN/GaAs et leur intérêt pour les télécommunications optiques a aussi été abordé.

Le formalisme $k.p$ associée à la méthode des fonctions enveloppe [42,44] a été détaillé en vue de son utilisation pour la détermination des niveaux de confinement dans les puits quantiques GaInAsN/GaAs.

Nous avons estimé théoriquement l'épaisseur critique des couches semiconductrices GaInAsN sur substrat GaAs à l'aide de deux modèles qui sont présentés et comparés [48,50].

L'effet de la contrainte biaxiale planaire sur les niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence a été pris en compte.

Le principal facteur limitant l'utilisation des nitrures Ga(In)AsN dans le domaine des télécommunications par fibres optique réside dans la dégradation de leurs propriétés de luminescence avec une incorporation croissante de l'azote. Par conséquent, nous nous intéressons aux propriétés optiques de ce semiconducteur en utilisant les techniques expérimentales disponibles au laboratoire à savoir : la photoluminescence et l'absorption optique détectée thermiquement.

Le chapitre suivant aura pour objet de décrire ces différentes techniques spectroscopiques qui seront utilisées pour mieux comprendre les propriétés optiques et électroniques du matériau GaInAsN.

Références bibliographiques :

1. D. G. Thomas, J. J. Hopfield, et C. J. Frosch, Phys Rev Lett **15**, 857 (1965).
2. D. G. Thomas et J. J. Hopfield, Phys Rev **150**, 680 (1966).
3. J. J. Hopfield, P. J. Dean, et D. G. Thomas, Phys Rev **158**, 748 (1967).
4. J. J. Hopfield, D. G. Thomas, et R. T. Lynch, Phys Rev Lett **17**, 312 (1966).
5. B. Gil et E. Tournié, "Mixed III-V-N semiconductors: Challenge for Tomorrow ?"
Low Dimensional nitride semiconductors "Oxford Science Publications" **9 series**, 416 (2002).
6. V. Qiu, S.A. Nikishin, H. Temkin, N.N. Faleev, et A.Yu. Kudriavtsev, Appl Phys Lett **70**, 3242 (1997).
7. F. Höhnsdorf, J. Koch, C. Agert, et W. Stolz, J Cryst Growth **195**, 391 (1998).
8. M. Weyers, M. Sato, et H. Ando, Jpn J Appl Phys Part2 **31**, L853 (1992).
9. J. N. Baillargeon, K. Y. Cheng, G. E. Hofler, P. J. Pearah, et K. C. Hsieh, Appl Phys Lett **60**, 2540 (1992).
10. S. Sakai, Y. Ueta, et Y. Terauchi, Jpn J Appl Phys part1 **32**, 4413 (1993).
11. S. H. Wei et A. Zunger, Phys Rev Lett **76**, 664 (1996).
12. L. Bellaiche, S. H. Wei, et A. Zunger, Phys Rev B **56**, 10233 (1997).
13. P.R.C. Kent et A. Zunger, Phys Rev Lett **86**, 2613 (2001).
14. P.R.C. Kent, L. Bellaiche, et A. Zunger, Semicond Sci Technol **17**, 851 (2002).
15. P.R.C. Kent et A. Zunger, Appl Phys Lett **82**, 559 (2003).
16. W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, et S. R. Kurtz, Phys Rev Lett **82**, 1221 (1999).

17. E. P. O'Reilly, A. Lindsay, S. Tomic, et M. Kamal-Saadi, *Semicond Sci Technol* **17**, 870 (2002).
18. A. Lindsay et E. P. O'Reilly, *Physica E* **21**, 901 (2004).
19. A. Lindsay, S. Tomic, et E. P. O'Reilly, *Solid State Electron* **47**, 443 (2003).
20. G. Steinle, H. Riechert, et A. Y. Egorov, *Electron Lett* **37**, 93 (2001).
21. K. D. Choquette, J. F. Klem, A. J. Fischer, O. Blum, A. A. Allerman, I. J. Fritz, S. R. Kurtz, W. G. Breiland, R. Sieg, K. M. Geib, J. W. Scott, et R. L. Naone, *Electron Lett* **36**, 1388 (2000).
22. T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, Y. Ikenaga, N. Nishiyama, A. Matsutani, F. Koyama, et K. Iga, *Electron Lett* **37**, 225 (2001).
23. I. Vurgaftman et J. R. Meyer, *J Appl Phys* **94**, 3675 (2003).
24. H. Jones et C. Zener, *Proc Roy Soc A* **144**, 101 (1934).
25. L. Esaki et R. Tsu, *IBM J Res Dev* **14**, 61 (1970).
26. S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, et B.E. Hammons, *Appl Phys Lett* **74**, 729 (1999).
27. D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, et J. M. Olson, *J Cryst Growth* **195**, 409 (1998).
28. D. J. Friedman et S. R. Kurtz, *Prog Photovolt* **10**, 331 (2002).
29. S. R. Kurtz, N. A. Modine, E. D. Jones, A. A. Allerman, et J. F. Klem, *Semicond Sci Technol* **17**, 843 (2002).
30. H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques" Enseignement de la Physique, Edition Masson (1996).
31. J.A. Lott, N.N.Ledentsov, V.M.Ustinov, N.A.Maximov, B.V.Volovik, ZH.I.Alferov, et D.Bimberg, *Electron Lett* **36**, 1384 (2000).
32. G. Ungaro, G.Le Roux, R.Tessier, et J.C.Harmand, *Electron Lett* **35**, 1246 (1999).

33. G.M. Peake, W.E. Waldrup, T.W. Hargett, N.A. Modine, et D.K. Serkland, *J Cryst Growth* **261**, 398 (2004).
34. M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, et Y. Yazawa, *Jpn J Appl Phys part1* **35**, 1273 (1996).
35. A. Lindsay et E.P. O'Reilly, *Solid State Comm* **112**, 443 (1999).
36. T. Mattila, S.H. Wei, et A. Zunger, *Phys Rev B* **60**, R11 245 (1999).
37. W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, et S.R. Kurtz, *Phys Rev Lett* **82**, 1221 (1999).
38. L. Auvray, "EPVOM du matériau InGaAs/InP avec l'arsine ou le triméthylarsenic et du nitrure à petit gap GaAsN/GaAs. Utilisation de l'azote comme gaz vecteur" Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon I (2001).
39. Site internet, "www.cobra.tue.nl" (2005).
40. H.P. Xin, C.W. Tu, et M. Geva, *Appl Phys Lett* **75**, 1416 (1999).
41. N.Y. Li, P.C. Hang, A.G. Baca, X.M. Mie, P.R. Shaps, et H.Q. Hou, *Electron Lett* **36**, 81 (2000).
42. E. O. Kane, *J Phys Chem Solids* **1**, 249 (1957).
43. G. Fischman, "Energie et Fonction d'onde des semi-conducteurs", Editions de Physique, Les Ulis (1988).
44. G. Bastard, "Wave Mechanics Applied to Semiconductors Heterostructures", Les Editions de Physique, Les Ulis (1988).
45. C. Monier, "Propriétés optiques de puits quantiques InGaAs/GaAs élaborés sous jets moléculaires" Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont II (1995).
46. D.J. Ben Daniel et C.B. Duke, *Phys Rev* **152**, 683 (1966).
47. J.W. Matthews, S. Mader, et T.B. Light, *J Appl Phys* **41**, 3800 (1970).
48. J.W. Matthews et A.E. Blakeslee, *J Cryst Growth* **27**, 118 (1974).

49. E.A. Fitzgerald, EMIS Datareviews Séries N°8 6 (1993).
50. A. Fischer, H. Kühne, et H. Richter, Phys Rev Lett **73**, 2712 (1994).
51. J.R. Willis, S.C. Jain, et R. Bullough, Appl Phys Lett **59**, 920 (1991).
52. J.P. Hirth et J. Lothe, Theory of dislocations (Mc Graw-Hill, New York) (1985).
53. R. People et S. K. Sputz, Phys Rev B **41**, 8431 (1990).
54. T.B. Bahder, Phys Rev B **41**, 11992 (1990).
55. T.Y. Wang et G.B. Stringfellow, J Appl Phys **67**, 344 (1990).
56. F.H. Pollack, Surf Sci **37**, 5693 (1973).

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

1 Introduction :

Lorsque un système semi-conducteur est soumis à un rayonnement lumineux avec une énergie de photon supérieure à l'énergie de gap, un phénomène d'absorption de l'énergie incidente se produit. La détection de ce processus peut être effectuée par l'étude des rayonnements transmis (transmission T) ou réfléchis (réflexion R).

Pour l'étude des propriétés optiques et électroniques des puits quantiques InGaAsN/GaAs, nous avons utilisé la photoluminescence et l'absorption optique détectée thermiquement. Après avoir brièvement rappelé le principe de ces différentes techniques de spectroscopie, nous décrivons dans ce chapitre leurs systèmes expérimentaux respectifs.

Un dernier paragraphe mettra l'accent sur l'interaction lumière-matière et les conséquences sur les propriétés optiques.

2 Photoluminescence :

2.1 *Principe*

La photoluminescence est une technique de spectroscopie sans contact et non destructive souvent utilisée pour étudier les hétérostructures à semiconducteurs. Son principe consiste à détecter et analyser la lumière émise par un matériau, initialement excité, qui en retournant à son état d'équilibre, libère des photons (désexcitation radiative)

On peut donc distinguer trois phases lors de la photoluminescence figure 2.1:

- 1) L'absorption de photon fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction ainsi on obtient la création de paire électron-trou.

- 2) Les porteurs photo excités perdent une partie de leur énergie quasi instantanément (10^{-12} - 10^{-13}) par thermalisation (création de phonons) qui ramène les électrons vers le bas de la bande de conduction et les trous vers le haut de la bande de valence.
- 3) Le retour à l'équilibre se traduit par la recombinaison électron-trou selon deux voies différentes : voie radiative (photoluminescence) et non radiative (émission de phonons) cette dernière est induite par la présence de défauts qui piègent l'un des porteurs. On définit le rendement quantique interne à partir de $\frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}}$ où τ_R^{-1} est la probabilité de recombinaison radiative des porteurs de charge et τ_{NR}^{-1} la probabilité qu'un porteur de charge soit piégé par un défaut (τ représente la durée de vie des porteurs de charge). Généralement, l'énergie du photon émis est inférieure à l'énergie du photon incident.

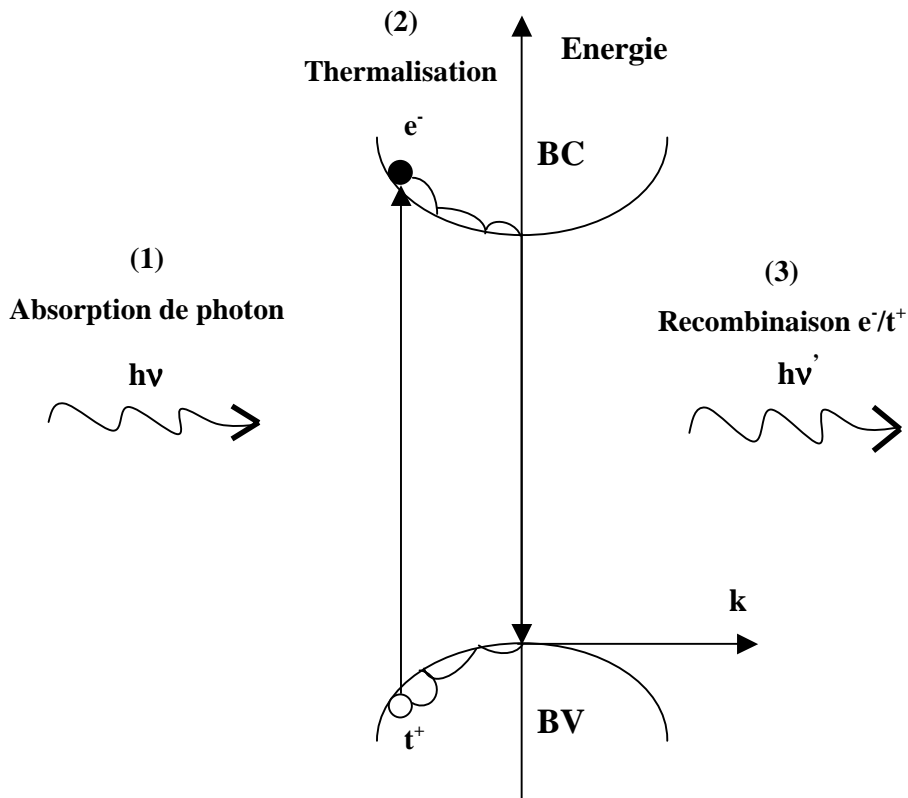


Figure 2.1 : Principe de la photoluminescence.

Les photons émis à l'issue des recombinaisons radiatives sont recueillis dans un monochromateur puis le signal optique sortant est détecté et enregistré pour former un spectre donnant l'intensité de photoluminescence en fonction de l'énergie du photon émis. Les positions en énergie ainsi que l'allure des pics présents dans le spectre nous renseignent sur les propriétés optiques de l'échantillon.

Deux paramètres sont importants dans l'évaluation de la qualité cristalline d'un semiconducteur :

- La largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic dans un spectre de photoluminescence qui dépend de deux mécanismes [1]: Premièrement, l'interaction entre les porteurs et les photons, qui dépend de la température, deuxièmement, le désordre, qui ne dépend pas de la température, et qui traduit la distribution de l'énergie due au désordre d'alliage, aux fluctuations de compositions, de contrainte ou d'épaisseur d'une hétérostructure.
- L'intensité intégrée (produit de la largeur à mi-hauteur par l'intensité du pic). La présence éventuelle de dislocations lorsque l'épaisseur critique est dépassée peut engendrer une augmentation des recombinaisons non radiatives ce qui entraîne une nette diminution de l'intensité intégrée issue de la photoluminescence.

2.2 Aperçu des recombinaisons optiques dans un semiconducteur

Une transition optique dans un semiconducteur implique l'existence d'un photon qui provient de l'annihilation d'un électron et d'un trou ou d'une transition intrabande conférer figure 2.2. La recombinaison d'une paire électron trou s'effectue avec émission photonique de façon « directe » ou alors sans émission photonique de type « indirecte » via l'intervention de centres non radiatifs, l'énergie émise est alors dispensée dans le réseau sous forme vibronique ou cédée à d'autres porteurs (effet Auger), afin de conserver le vecteur d'onde k de la transition.

Les recombinaisons optiques entre électrons et trous peuvent être classées en deux catégories [2]:

- La recombinaison de porteurs appartenant à des niveaux d'énergie différents qu'ils soient intrinsèques ou extrinsèques. La transition bande à bande apparaît progressivement lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés, niveau d'impureté-bande et inter-impuretés; à noter que les niveaux d'impuretés peuvent être de type donneur E_D , de type accepteur E_A ou des centres profonds E_{cp} . A très basse température (température de l'hélium liquide), la thermalisation des porteurs sur les états de basse énergie permet l'observation des transitions impliquant les niveaux de base des impuretés situés dans la bande interdite

- Les recombinaisons excitoniques peuvent impliquer des excitons libres qui, en se couplant avec la lumière, forment un polariton, ou des excitons liés à des impuretés neutres de type donneur ou accepteur entraînant la formation de complexes à trois particules.

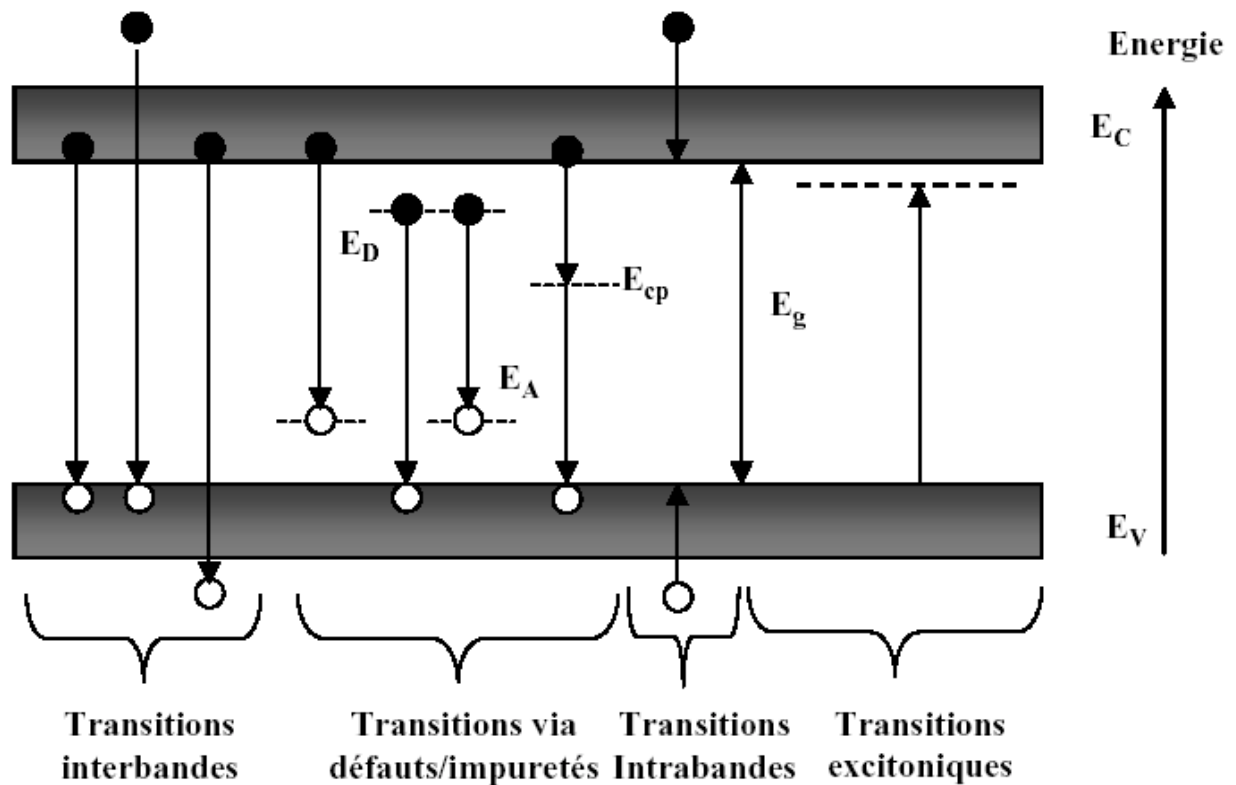


Figure 2.2 : Transitions principales au sein d'un semiconducteur.

Des expériences de photoluminescence en fonction de la température et en fonction de la puissance d'excitation sont souvent indispensables lors d'une étude spectroscopique approfondie.

La photoluminescence offre des informations sur les propriétés intrinsèques (énergie de la bande interdite, exciton libre) et extrinsèques du matériau qui sont relatifs aux états associés aux impuretés.

2.3 Dispositif expérimental

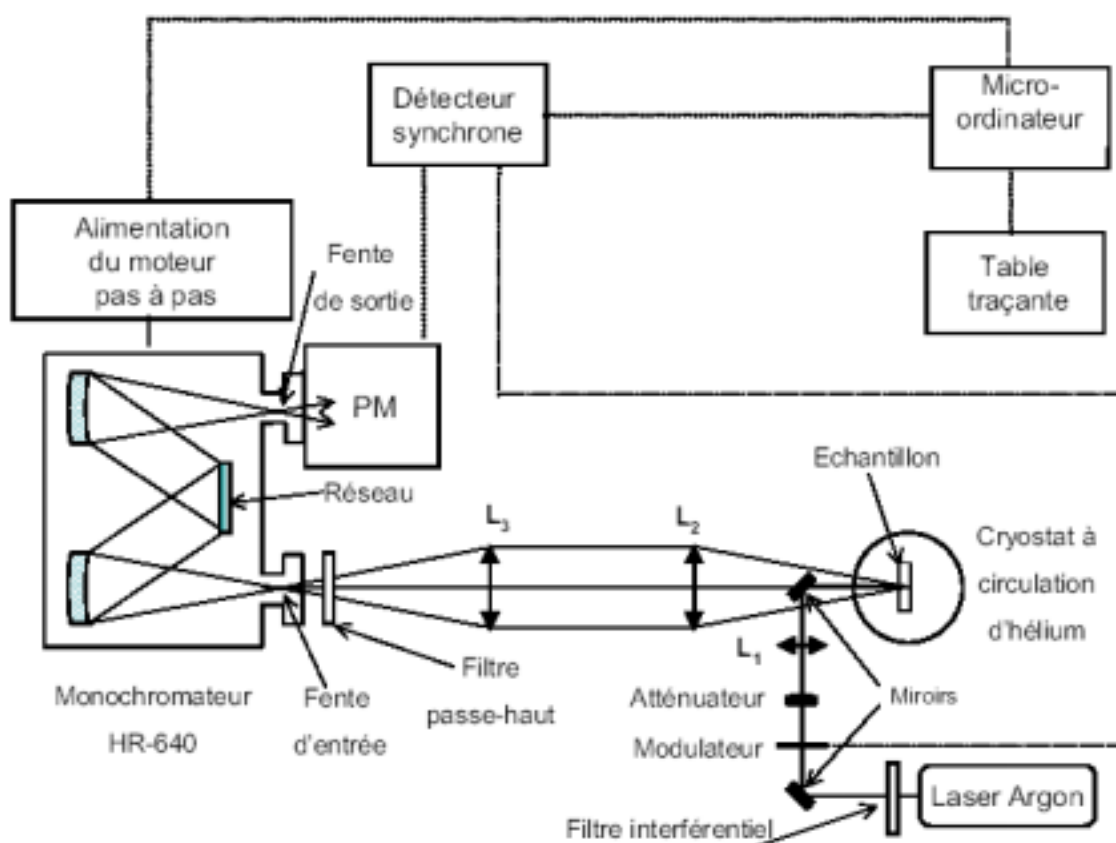


Figure 2.3 : Schéma synoptique du spectromètre de photoluminescence.

La figure 2.3 comporte les éléments du spectromètre de photoluminescence. Un laser argon est utilisé comme source d'excitation en sélectionnant la raie verte à 5145 \AA à l'aide d'un filtre interférentiel. L'échantillon à étudier est placé dans un cryostat à circulation d'hélium pour les études en fonction de la température de 4 K à 300 K. A l'aide d'un système constitué de deux lentilles (grossissement 3), la lumière émise par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur Jobin-Yvon de distance focale 0,64 m. La lumière est ensuite analysée par ce dernier qui dispose d'un réseau de 600 tr/mm puis détectée par une photodiode en germanium refroidie à 77 K par de l'azote liquide. Un modulateur est placé entre la source d'excitation et l'échantillon pour permettre une détection synchrone du signal. Pour les études de photoluminescence en fonction de la puissance, des filtres interposés sur le trajet du laser permettent l'atténuation du faisceau. En général, l'intensité d'excitation moyenne est de l'ordre de 80 W/cm^2 , pour une puissance laser 80 mW, cette dernière pouvant varier de 0 à 120 mW. Par ailleurs, nous avons analysé en général les échantillons sur une gamme de longueur d'onde allant de 7000 \AA jusqu'à 15000 \AA .

3 Absorption optique détectée thermiquement :

3.1 *Principe*

C'est une technique originale basée sur la détection, à basse température, des phonons émis lors des processus de recombinaison non-radiative, suite à l'absorption d'un rayonnement lumineux incident. Un thermomètre de carbone ou de germanium détecte l'élévation de la température consécutive entraînée par l'émission de phonons.

L'institut Festkörperphysik de Berlin a utilisé pour la première fois cette technique pour obtenir des spectres excitoniques dans GaP dopé au soufre et à l'azote [3]. Au laboratoire, l'absorption optique détectée thermiquement (AODT) a été l'extension dans le domaine optique de la RPEDT (résonance paramagnétique électronique détectée thermiquement) [4-6]. Cette dernière technique a servi à l'étude des centres profonds tels que le chrome, le nickel, le titane et le vanadium dans GaAs ou GaP [7-11].

La technique d'AODT montre une grande efficacité dans la détection de faibles absorptions, notamment dans les structures à puits quantiques. Elle a permis de caractériser à la température de l'hélium 4 (2 K), des multipuits de GaInAs/InAlAs d'épaisseur égale à 17 Å [12]. A la température de l'hélium 3 (0.35 K) les mêmes études ont été effectuées sur des puits GaInAs/InAlAs d'épaisseur 59 Å [13]. Au laboratoire, des multipuits quantiques GaAs/AlGaAs [14], GaInAs/GaAs [15-19] ainsi que des puits quantiques très contraints InAs/InP [20,21] ont été étudiés.

3.2 *Dispositif expérimental*

Le schéma synoptique du spectromètre que nous avons utilisé pour la détection thermique de l'absorption, est représenté sur la figure 2.4. Nous présentons dans ce qui suit, le rôle des différents éléments le constituant.

3.2.1 *Source d'excitation*

La source d'excitation utilisée est une lampe Xénon, directement couplée au monochromateur, de puissance égale à 75 W. Elle couvre un domaine spectral allant de 200 nm aux longueurs d'onde de l'infrarouge (2500 nm), cet intervalle de longueur d'onde est suffisant pour l'étude de puits quantiques GaInAsN/GaAs.

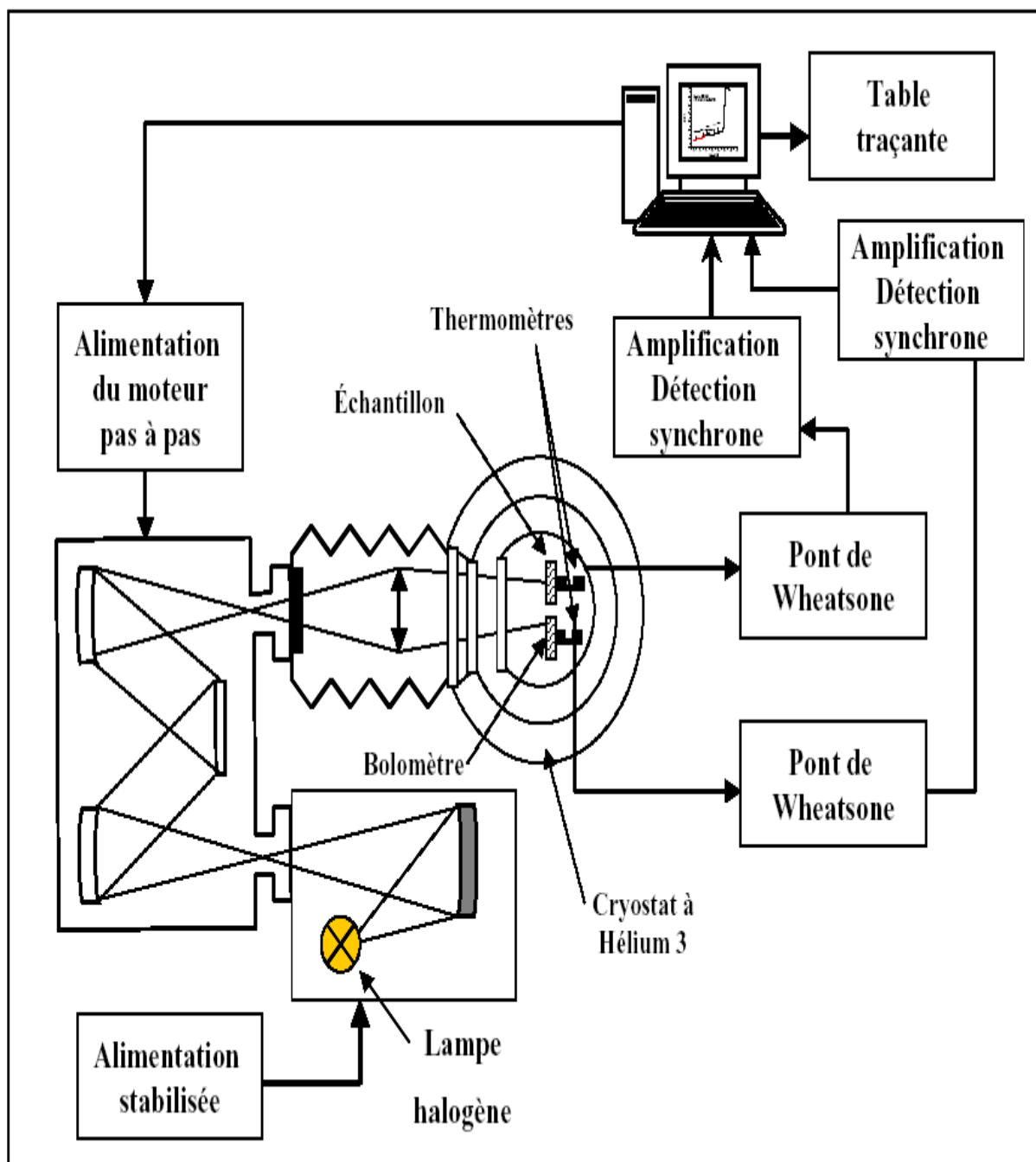


Figure 2.4 : Spectromètre d'absorption optique détectée thermiquement.

3.2.2 Monochromateur et Banc optique

La lumière émise par la lampe est focalisée à l'aide d'un condenseur sur la fente d'entrée du monochromateur Jobin-Yvon HR640. Celui-ci assure un balayage continu en longueur d'onde à l'aide d'un moteur pas à pas, piloté par un ordinateur qui contrôle une plate forme sur laquelle est disposé le réseau du monochromateur. Nous avons utilisé durant nos expériences des réseaux gravés de 1200 traits/mm ou bien de 600 traits/mm; comme pour les expériences de PL des filtres « passe haut » disposés à la sortie du monochromateur permettent d'éliminer les ordres supérieurs du réseau. A la sortie du monochromateur, le faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de distance focale à 0,1 m. Afin d'éliminer toute lumière parasite extérieure, des soufflets sont placés entre la sortie du monochromateur et le hublot du cryostat.

3.2.3 Dispositif cryogénique

Un cryostat à bain d'hélium 4 à la base duquel a été implanté un réfrigérateur d'hélium 3, assure le refroidissement de l'échantillon comme le montre la figure 2.5.

A l'aide de ce dispositif, il est donc possible d'atteindre la température de 0.35 K qui permet d'utiliser les thermomètres dans la zone de température où leur sensibilité est meilleure. Le dispositif cryogénique a été installé par le CEN de Grenoble et la mise en œuvre est décrite dans la référence [22].

Avant d'atteindre l'échantillon, la lumière issue du monochromateur traverse des hublots en BK7, ces derniers assurent le vide d'isolement et servent aussi d'écrans thermiques vis-à-vis du rayonnement de la température ambiante. Afin d'assurer un vide d'isolement pouvant atteindre 2.10^{-6} torr, un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion est utilisé.

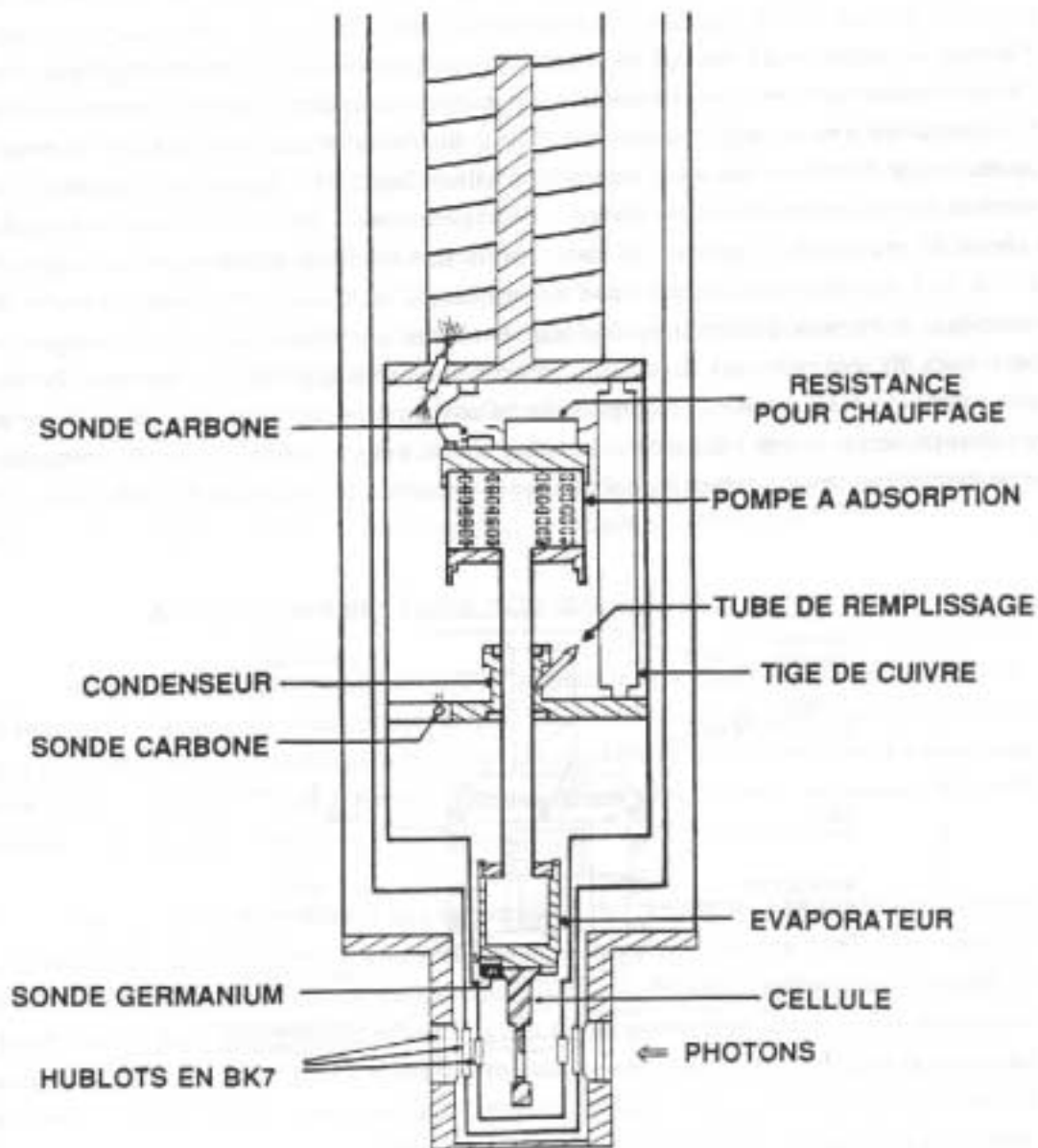


Figure 2.5 : Schéma du cryostat à bain d'hélium4 avec le réfrigérateur à hélium3.

3.2.4 Cellule de détection thermique

Un thermomètre de germanium couplé thermiquement à un porte échantillon ainsi qu'un bolomètre constituent la cellule de détection schématisée sur la figure 2.6. On appelle bolomètre, un système composé d'un matériau absorbant dans le domaine de longueur d'onde visé. Dans notre cas, on utilise un morceau d'InSb couplé thermiquement à un thermomètre de germanium; son rôle consiste à enregistrer les variations du flux lumineux issues de l'appareillage optique utilisé (lampe, spectromètre, filtre...), il sert donc à normaliser les

spectres d'AODT. Nous nous arrangeons de telle sorte à ce que le faisceau incident éclaire à la fois l'échantillon et le bolomètre pour enregistrer les deux signaux simultanément.

Lors de la réalisation de la cellule il est donc impératif de respecter certaines contraintes :

- ❑ Un couplage thermique échantillon-thermomètre optimal
- ❑ Une liaison thermique avec le bain d'hélium adéquate : celle-ci doit permettre l'abaissement de la température de l'ensemble échantillon/thermomètre mais elle ne doit pas être trop forte pour qu'une augmentation de température provoquée par l'émission de phonons puisse être détectée.

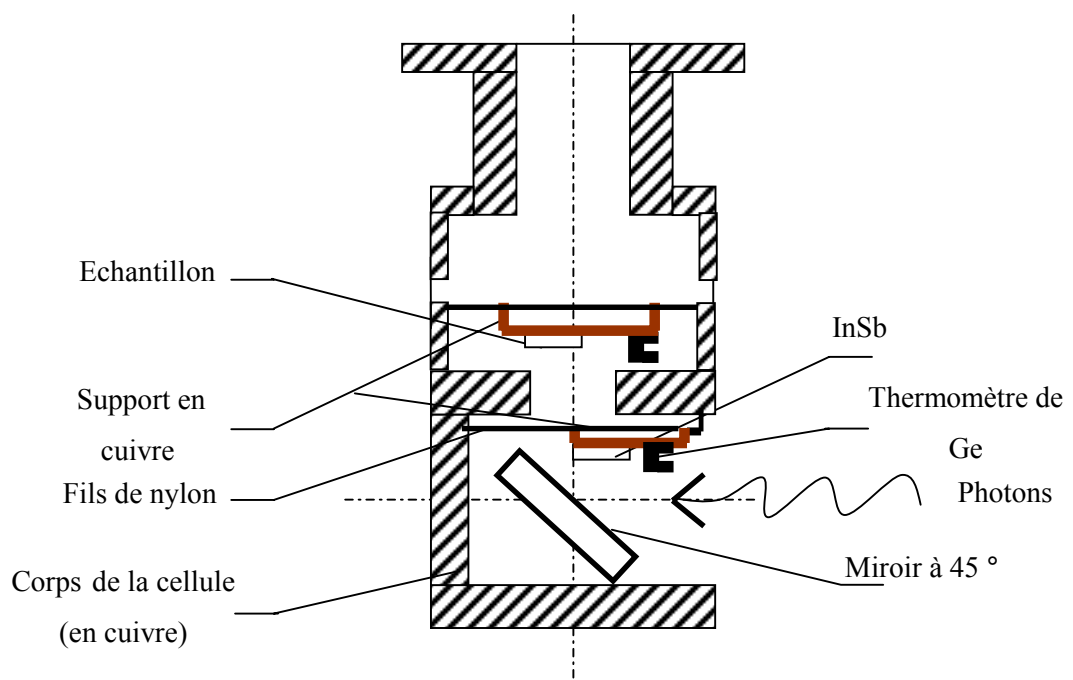


Figure 2.6 : Schéma de la cellule de détection thermique.

3.2.5 Système de détection

Une détection synchrone est assurée par deux ponts de Wheastone fonctionnant en alternatif, ils sont utilisés pour mesurer les variations de résistance des thermomètres. Des tensions d'excitation très faibles aux bornes des résistances qui jouent le rôle de thermomètre permettent d'avoir une sensibilité de détection suffisante. Il est en effet primordial de ne pas échauffer ces thermomètres avec des courants trop élevés afin de ne pas diminuer leur sensibilité, d'où le fonctionnement en régime sinusoïdal.

4 Interaction lumière-matière :

Nous présentons quelques notions essentielles sur l'interaction lumière-matière afin d'appréhender les propriétés optiques que nous pouvons extraire des spectres expérimentaux, mais aussi afin de modéliser l'absorption optique du matériau étudié. Cette dernière partie sera traitée en détail dans le chapitre 4.

4.1 Généralités

Les lois de propagations de la lumière dans la matière se déduisent des équations de Maxwell. Quelle que soit la propagation considérée, la constante diélectrique décrit les propriétés macroscopiques du milieu.

Dans le cas d'un milieu infini, neutre et non magnétique ($\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$), les équations de Maxwell s'expriment comme suit :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} & \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B} & \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0\end{aligned}$$

Rappelons que: $\vec{D} = \epsilon_r \vec{E}$ où ϵ_r représente la constante diélectrique relative du milieu.

En recherchant les solutions sous la forme d'ondes planes dans la direction z:

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_0 \cdot \exp(i(\omega t - kz)) \\ \vec{B} &= \vec{B}_0 \cdot \exp(i(\omega t - kz))\end{aligned}\tag{2.1}$$

ω : pulsation de l'onde

k : vecteur d'onde

Pour les ondes planes, nous pouvons écrire: $\vec{\nabla} = i\vec{k}$, ainsi à partir des équations de Maxwell, nous obtenons la relation suivante :

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{D}\tag{2.2}$$

Cette relation permet de distinguer deux cas de figures :

- Une onde longitudinale ($\vec{k} \times \vec{E} = 0$) : $\vec{D} = \vec{0}$ et donc $\epsilon_r = 0$
- Une onde transverse ($\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$) : $\vec{D} = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \vec{E}$ et $\epsilon_r = n^2 = \frac{c^2 k^2}{\omega^2}$

n est l'indice de réfraction réel en l'absence d'absorption qui conditionne la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu.

Lorsque la lumière se propage à travers un matériau diélectrique une partie de son énergie est absorbée par le milieu. Lorsque l'absorption est nulle, le milieu est dit *transparent*, l'indice de réfraction ainsi que la constante diélectrique sont réels; maintenant si le milieu est *absorbant* l'indice de réfraction devient complexe et s'écrit sous la forme :

$$N = n - iK \quad (2.3)$$

K est le coefficient d'extinction

La constante diélectrique relative du milieu s'exprime aussi :

$$\widetilde{\epsilon}_r = (n - iK)^2 = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (2.4)$$

avec $\epsilon_1 = n^2 - K^2$ et $\epsilon_2 = 2nK$

En pratique, on mesure l'intensité $I = \vec{E} \cdot \vec{E}^*$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\omega K z}{c}\right) \exp\left(i\omega\left(t - \frac{nz}{c}\right)\right) \quad (2.5)$$

On retrouve donc :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha z) \quad (2.6)$$

avec $\alpha = \frac{2K\omega}{c} = \frac{4\pi K}{\lambda}$: ce terme représente le coefficient d'absorption.

L'intensité lumineuse diminue à mesure que la lumière pénètre dans le milieu.

4.2 Modèle de l'oscillateur harmonique

L'interaction de la lumière avec la matière peut être décrite en utilisant un modèle classique, le modèle de l'oscillateur harmonique, dans lequel le milieu est assimilé à un ensemble d'oscillateurs mis en vibration forcée sous l'action du rayonnement.

La fonction diélectrique peut s'écrire comme la somme de trois termes :

- La constante diélectrique ϵ_b , représente la contribution des autres oscillateurs, loin de leurs propres résonances, à la constante diélectrique haute fréquence, dans le domaine d'investigations choisi.
- La contribution excitonique ϵ_{exc}
- La contribution des transitions interbandes

$$\varepsilon_{exc} = \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (2.7)$$

A : Quantité proportionnelle à la force d'oscillateur de la transition

Γ : Paramètre d'élargissement traduisant le phénomène d'absorption.

ω_0 : Pulsation de résonance de l'oscillateur

En négligeant la contribution des transitions interbandes dans le cas de N oscillateurs, on peut donc écrire la constante diélectrique relative du matériau comme suit :

$$\widetilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_b + \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - \Gamma_j\omega} \quad (2.8)$$

4.3 Coefficients de réflexion et de transmission

Lorsqu'une onde électromagnétique (E_i) arrive sous incidence normale à la surface de deux milieux isotropes d'indices N_0 et N_1 , une partie de l'onde (E_r) est réfléchi tandis que l'autre partie (E_t) est transmise.

Si l'onde se propage du milieu d'indice N_0 vers celui d'indice N_1 voir figure 2.7, les coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission en amplitude à l'interface de deux milieux sont : $r_{01} = \frac{E_r}{E_i}$ et $t_{01} = \frac{E_t}{E_i}$, où E_i , E_r et E_t , sont les amplitudes des champs incident, réfléchi et transmis. Ils sont déterminés à partir de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique (absence de courants surfaciques):

A partir des équations de Maxwell, on déduit la relation qui lie le champ électrique E et le champ magnétique H :

$$H = \frac{N}{\mu_0 c} E \quad (2.9)$$

où N est l'indice de réfraction du milieu.

$$E_i + E_r = E_t \text{ soit } 1 + r_{01} = t_{01}$$

$$H_i - H_r = H_t \text{ soit } N_0 - r_{01}N_0 = t_{01}N_1$$

avec n_0 et n_1 les indices complexes respectivement des milieux 0 et 1.

En résolvant ces deux équations, on obtient les coefficients de Fresnel complexes de réflexion et de transmission :

$$r_{01} = \frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1} \text{ et } t_{01} = \frac{2N_0}{N_0 + N_1} \quad (2.10)$$

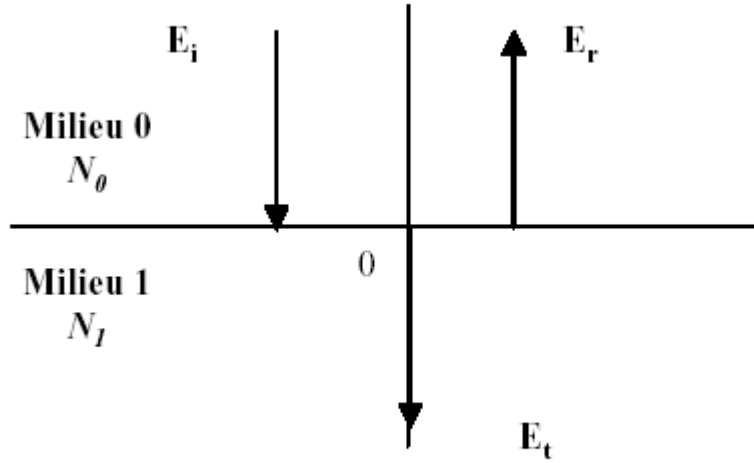


Figure 2.7 : Réflexion et transmission d'une onde plane à l'interface de deux milieux (du milieu d'indice n_0 vers un milieu d'indice n_1).

En inversant le sens de propagation comme cela est présenté sur la figure 2.8, ces coefficients sont alors redéfinis par les quantités suivantes :

$$r_{10} = -r_{01} = \frac{N_1 - N_0}{N_1 + N_0} \text{ et } t_{10} = \frac{N_1}{N_0} t_{01} = \frac{2N_1}{N_1 + N_0}$$

A partir des expressions précédentes, on en déduit facilement la relation qui rattache les coefficients de réflexion et de transmission :

$$1 - r_{01}^2 = t_{01} t_{10} \quad (2.11)$$

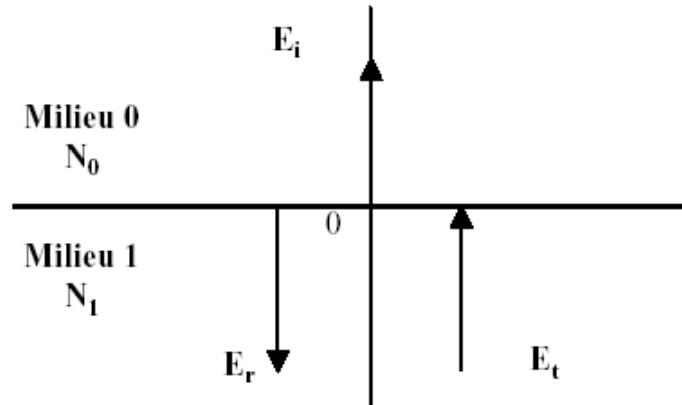


Figure 2.8 : Réflexion et transmission d'une onde plane à l'interface de deux milieux (du milieu d'indice n_1 vers un milieu d'indice n_0).

4.4 Modèle matriciel « calcul multicouches »

Dans le cas de structures à plusieurs couches voir figure 2.9, il est souvent plus commode d'employer l'approche matricielle proposée par Azzam et Bashara [23] plutôt que le formalisme analytique décrit précédemment, basé sur l'addition des rayons réfléchis à chaque interface en utilisant les coefficients de Fresnel.

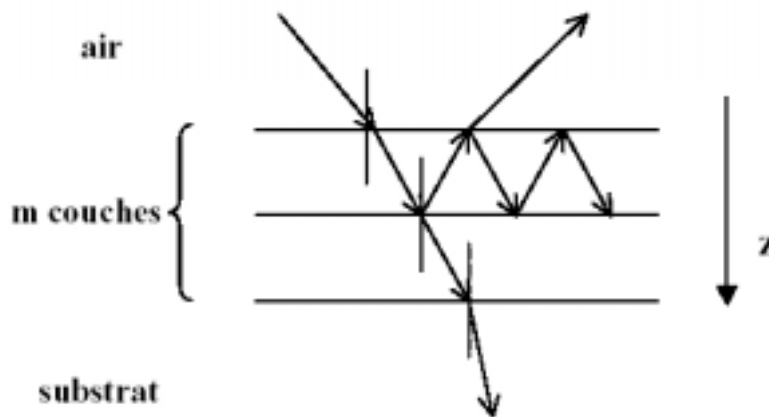


Figure 2.9 : différentes réflexions et transmissions dans une structure multicouches.

Ce type d'approche est possible car les équations qui régissent la propagation de la lumière sont linéaires. L'incidence oblique présentée dans la figure 2.9 permet de mieux

représenter les différents rayons qui sont traités de façon globale dans le formalisme d'Azzam et Bashara.

Cette méthode consiste à représenter chaque interface par une matrice interface et chaque couche par une matrice couche. Le produit de toutes ces matrices interfaces et couches nous donnera une matrice totale à partir de laquelle on pourra déduire la réflectivité, la transmission et l'absorption.

Le champ total $E(z)$ résulte de deux ondes planes $E^+(z)$ se propageant dans le sens positif des z et $E^-(z)$ se dirigeant dans le sens négatif des z , un schéma explicatif est présenté sur la figure 2.10.

$$E(z) = \begin{bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

Considérons le cas général d'un système à m couches, où $n(0)$ représente l'indice de l'air et $n(m+1)$ celui du substrat considéré comme semi-infini.

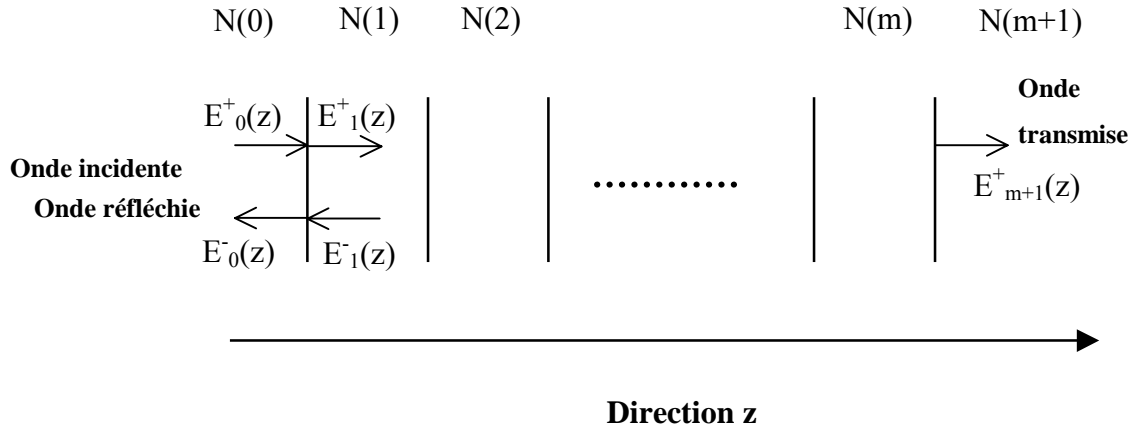


Figure 2.10 : Champs électriques à travers m couches.

En accord avec les équations qui régissent la propagation de la lumière et les relations de continuité des champs aux interfaces, la matrice S permet de relier les composantes du champ E_0 (air) à celles du champ E_{m+1} (substrat) de la manière suivante :

$$\begin{bmatrix} E_0^+(z) \\ E_0^-(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{m+1}^+(z) \\ E_{m+1}^-(z) \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

La matrice S est la matrice totale, elle est le produit des matrices interfaces notées I et des matrices couches notées L.

$$S = I_0 \cdot L_1 \cdot I_1 \cdot L_2 \cdot \dots \cdot L_m \cdot I_{m+1} \quad (2.14)$$

La matrice I_0 représente l'interface entre l'air et la première couche et la matrice L_1 représente la première couche.

Expression de la matrice interface :

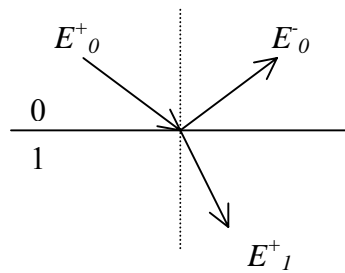
La matrice interface sera notée I_{01} , elle relie les champs dans les milieux 0 et 1 par la relation :

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{11}^{01} & I_{12}^{01} \\ I_{21}^{01} & I_{22}^{01} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_1^+ \\ E_1^- \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Si la source lumineuse est placée dans le milieu 0, alors $E_1^- = 0$ et les amplitudes complexes des ondes planes réfléchies (r_{01}) et transmises (t_{01}) seront :

$$r_{01} = \frac{E_0^-}{E_0^+} \quad I_{11}^{01} = \frac{1}{t_{01}}$$

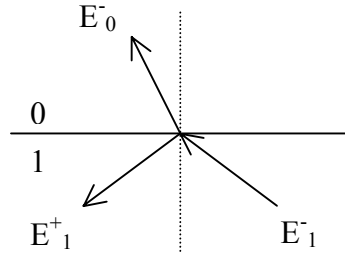
$$t_{01} = \frac{E_1^+}{E_0^+} \quad I_{21}^{01} = \frac{r_{01}}{t_{01}}$$



Si la source lumineuse est placée dans le milieu 1, alors $E_0^+ = 0$, en remplaçant I_{11}^{01} et I_{21}^{01} par leur expression et en identifiant avec les équations ci-dessus, on obtient :

$$r_{10} = \frac{E_1^-}{E_1^+} \quad I_{12}^{01} = -\frac{r_{10}}{t_{01}}$$

$$t_{10} = \frac{E_0^-}{E_1^-} I_{22}^{01} = \frac{t_{10} \cdot t_{01} - r_{10} \cdot r_{01}}{t_{01}}$$



Les relations se simplifient à l'aide des coefficients de Fresnel, avec $r_{10} = -r_{01}$ et $t_{10} = (1 - r_{01}^2)/t_{01}$, finalement on obtient la matrice interface de la forme :

$$I_{01} = \frac{1}{t_{01}} \begin{pmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Expression de la matrice couche :

Maintenant que la matrice interface est déterminée, nous allons nous intéresser à la propagation de l'onde à travers une couche homogène d'indice de réfraction N et d'épaisseur d . On peut relier les champs électriques aux deux extrémités par cette relation :

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{j\beta} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_d^+ \\ E_d^- \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Où l'indice 0 correspond au début de la couche et d la fin, β est le déphasage :

$$\beta = \frac{2\pi d N}{\lambda}$$

La matrice couche induit le retard de phase et l'atténuation du faisceau, elle s'écrit donc :

$$L = \begin{bmatrix} e^{j\beta} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta} \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

Calcul des coefficients de Fresnel en fonction de la matrice S :

Prenons comme exemple la structure multicouche (air-m couches-substrat) présentée dans la figure 2.9, la matrice S caractérise la structure globale, les indices a et s signifient l'air et le substrat. Généralement il ne se produit aucune réflexion au-delà du substrat ainsi $E_s^- = 0$ car le milieu est supposé semi-infini :

$$\begin{bmatrix} E_a^+ \\ E_a^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_s^+ \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude sont donc :

$$r = \frac{E_a^-}{E_a^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad \text{et} \quad t = \frac{E_s^+}{E_a^+} = \frac{1}{S_{11}}$$

La grandeur mesurable lors des expériences d'absorption optique détectée thermiquement est l'absorption A qui peut s'exprimer en fonction des coefficients de réflexion et de transmission en intensité, R et T soit :

$$R = rr^* = |r|^2 = \left| \frac{S_{21}}{S_{11}} \right|^2 \quad (2.20)$$

$$T = \frac{N_{m+1}}{N_0} tt^* = \frac{N_{m+1}}{N_0} |t|^2 = \frac{N_{m+1}}{N_0} \left| \frac{1}{S_{11}} \right|^2 \quad (2.21)$$

La détermination de ces deux coefficients nous permet de calculer l'absorption dans l'hypothèse où les phénomènes de diffusion sont négligés :

$$A = 1 - R - T \quad (2.22)$$

La grandeur A valeurs être comparée à la valeur expérimentale de l'absorption optique détectée thermiquement, si on néglige l'énergie réémise luminescence du semiconducteur à l'extérieur de l'échantillon.

5 Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre, les principes des deux techniques utilisées sont énoncés et les notions fondamentales et formalismes utiles pour notre étude sont rappelés.

Nous pouvons donc maintenant présenter nos résultats expérimentaux en essayant de les interpréter et de les discuter, pour en extraire les informations concernant les propriétés électroniques et optiques des puits quantiques à base d'InGaAsN, comprendre le mécanisme d'incorporation d'azote et proposer à la fin une procédure de calcul des énergie de confinement des porteurs.

Les deux chapitres suivants feront donc objet d'un compte rendu des principaux résultats obtenus par spectroscopie optique. Des puits quantiques simples et multiples seront examinés dans les chapitres 3 et 4.

Références Bibliographiques :

1. L. Grenouillet, "Spectroscopie optique de nouveaux matériaux à base de (Ga,In)(As,N) pour la réalisation de composants à cavité verticale émettant à 1,3 μm sur substrat GaAs" Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2001).
2. J. Leymarie, "Spectroscopie des impuretés isovalentes dans l'arséniure de gallium" Thèse de Doctorat de l'Université de Nice-Sophia Antipolis (1989).
3. D. Bimberg et A. Bubenzer, Appl Phys Lett **38**, 803 (1981).
4. A. Nakib, "Réalisation de spectromètres pour la détection photoacoustique et thermique de l'absorption infrarouge aux basses températures Application aux matériaux III-V" Thèse de Docteur-Ingénieur de l'Université Clermont II (1986).
5. A. Nakib, S. Houbloss, A. Vasson, et A.M. Vasson, J Phys D:Appl Phys **21**, 478 (1988).
6. S. Houbloss, "Détection thermique de l'absorption optique : développement de la technique-Informatisation-Etudes d'éléments 3d dans les matériaux III-V" Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont II (1988).
7. S.Houbloss, A.Nakib, A.Vasson, A.M.Vasson, C.A.Bates, J.LDunn, et W.Ulrici, J Phys C:Solid State Phys **20**, L467 (1987).
8. A. Erramli, M.S.G. Al-Ahmadi, W. Ulrici, N. Tebbal, J. Kreissl, A.M. Vasson, A. Vasson, et C.A. Bates, J Phys:Condens Matter **3**, 6345 (1991).
9. A.M. Vasson, A.Vasson, M.El Metoui, A. Erramli, W. Ulrici, A. Gavaix, et C.A. Bates, Material Science Forum **143**, 833 (1994).
10. N. Tebbal, A.M. Vasson, A. Vasson, A. Erramli, et W. Ulrici, J Phys:Condens Matter **2**, 7907 (1990).

11. A.M. Vasson, A. Vasson, A.Gavaix, N.Tebbal, M.En-Naquadi, A.Erramli, M.El Metoui, M.S.G. Al-Ahmadi, A.F. Labadz, C.A. Bates, J.L. Dunn, et W. Ulrici, *J Phys:Condens Matter* **5**, 7669 (1993).
12. A. Juhl et D. Bimberg, *J Appl Phys* **64**, 303 (1988).
13. D. Bimberg, T. Wolf, et J. Böhrer, "Advances in Nonradiative Processes in Solids", Editions Di Bartolo, Plenum Press, New York (1991).
14. D. Boffety, J. Leymarie, A. Vasson, A.M. Vasson, C.A. Bates, J.M. Chamberlain, J.L. Dunn, M. Henini, et O.H. Hugues, *Semicond Sci Technol* **8**, 1408 (1993).
15. C. Monier, "Propriétés optiques de puits quantiques InGaAs/GaAs élaborés sous jets moléculaires" Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont II (1995).
16. C. Monier, J. Leymarie, A. Marti Ceschin, N. Grandjean, A.Vasson, A.M.Vasson, M. Leroux, et J. Massies, *J de Phys IV* **3**, C5 (1993).
17. P. Disseix, J. Leymarie, A.Vasson, A.M.Vasson, C.Monier, N.Grandjean, M.Leroux, et J. Massies, *Phys Rev B* **55**, 2406 (1997).
18. J. Leymarie, C. Monier, A. Vasson, A.M. Vasson, M. Leroux, B. Courboulès, N. Grandjean, C. Deparis, et J. Massies, *Phys Rev B* **51**, 13274 (1995).
19. J. Leymarie, P. Disseix, M. Rezki, C. Monier, A.Vasson, et A.M. Vasson, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **44**, 147 (1997).
20. A.M. Vasson, A. Vasson, J. Leymarie, P. Disseix, P. Boring, et B.Gil, *Semicond Sci Technol* **8**, 303 (1993).
21. P. Disseix, "Etude des propriétés électroniques de puits quantiques contraints InAs/InP et InAs/GaAs par spectroscopie optique" Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II (1994).

22. D. Guillaume et P. Volpi, Rapport CEA-CENG DRFMC-SBT/CT/91-45 (1991).
23. R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, North-Holland Personal Library, Chap 4 (1988).

Chapitre 3 : Identifications des transitions interbandes dans des simples et doubles puits quantiques $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ élaborés par MBE

1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 1 et 2 les différents outils théoriques et expérimentaux que nous allons utiliser pour étudier les échantillons à base de GaInAsN/GaAs.

Dans ce contexte, ce chapitre aura comme objectif de caractériser des simples et doubles puits quantiques GaInAsN/GaAs et GaInAs/GaAs; nous utiliserons deux techniques spectroscopiques : La photoluminescence et l'absorption optique détectée thermiquement.

Nous présenterons aussi les différents modèles utilisés pour rendre compte de l'effet de l'azote et détaillerons davantage le modèle que nous avons utilisé pour l'ajustement des spectres expérimentaux.

Après confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux nous pourrions proposer une description de l'alignement des bandes de GaInAsN et GaAs, de la masse effective des différents porteurs et de la non parabolicité de la bande de conduction

L'impact du recuit sur les différents échantillons, le comportement en température de l'émission du puits GaInAsN seront étudiés ainsi que l'effet du dopage non intentionnel de la barrière.

2 Présentation des échantillons:

2.1 Conditions de croissance des échantillons:

La croissance par épitaxie sous jets moléculaires (EJM) s'effectue à l'intérieur d'un bâti ultravide représenté sur la figure 3.1. Son principe repose sur l'interaction des éléments III et V évaporés, à partir de creusets contenant les sources solides : Ga, In, As, N, respectivement aux températures T_{III} et T_V avec un substrat porté à la température T_S . Pour que les atomes de l'élément III se condensent sur le substrat il est impératif de respecter la condition suivante : $T_{III} > T_S > T_V$. Cette condensation s'effectue avec un taux de réévaporation négligeable et la stoechiométrie de la couche est assurée par l'excès d'atomes de l'élément V c'est à dire que les molécules excédentaires d'élément V (As) ne s'incorporent pas à la surface car il n'y a pas de site disponible; elles sont désorbées et évacuées par la pompe ionique. La croissance est donc contrôlée par les flux des éléments III, on parle donc de surface stabilisée par l'élément V. La croissance se déroule à l'intérieur d'une enceinte ultravide (pression inférieure à $10^{-12} atm \approx 10^{-9} Torr$), le substrat est placé face aux flux d'éléments III et V.

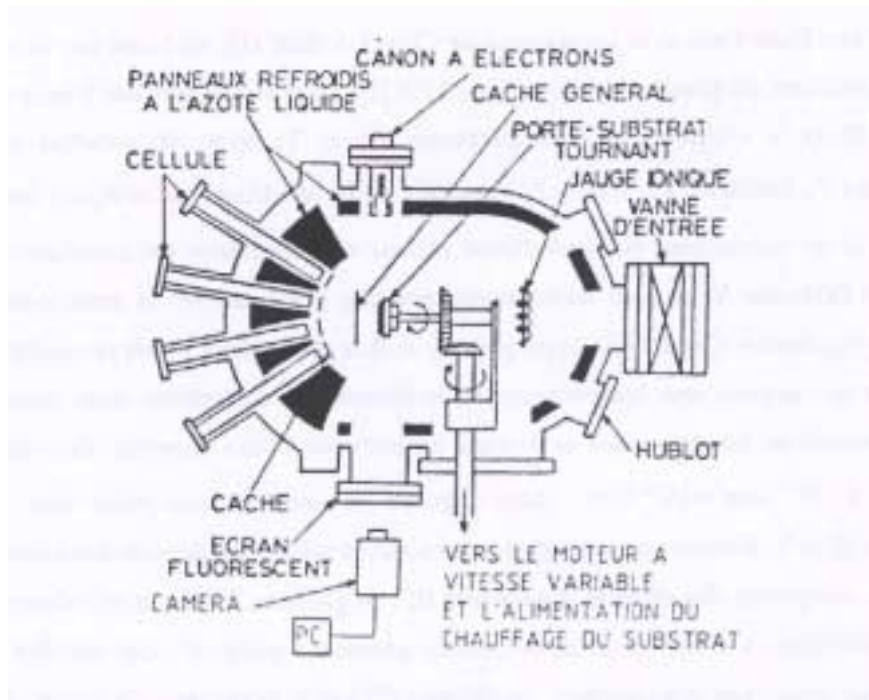


Figure 3.7: Schéma du bâti d'épitaxie RIBER.

Cette technique est très largement utilisée et répandue, elle présente de nombreux avantages; en particulier un contrôle de la croissance à l'échelle atomique, grâce à une vitesse

de croissance assez lente. Elle permet la réalisation d'interfaces abruptes par une interruption instantanée des flux. Cependant, l'existence de ségrégation de l'indium et l'interdiffusion In-Ga pourra entraîner un élargissement des interfaces. D'autre part, l'ultra-vide permet une observation *in-situ* de la croissance grâce notamment à la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)

2.1.1 Informations spécifiques aux échantillons réalisés au LAAS :

La chambre de croissance utilisée est une chambre RIBER-32. L'épitaxie de l'alliage (Ga,In)(As,N) est réalisée sur un substrat de GaAs orienté suivant le plan cristallographique (001). Les différents gaz nécessaires à la croissance, le gallium et de l'indium arrivent à la surface du substrat sous forme atomique.

L'arsenic est évaporé sous forme de molécules tétramères (As_4) qui se décomposent à la surface du substrat. L'azote réactif est obtenu grâce à un gaz comprimé N_2 ultrapur et une cellule plasma RF; le gaz moléculaire entrant dans la cellule est dissocié dans la cavité et diffusé dans la chambre de croissance par un plateau en nitrure de bore percé de 40 trous de 20 μm de diamètre [1]. Des caches sont disposés devant les cellules afin de permettre une interruption des flux des divers éléments. Le vide est obtenu par pompage ionique permanent assisté lors de la croissance par un pompage cryogénique.

Sous incidence rasante, un faisceau d'électrons frappe l'échantillon afin de permettre l'observation sur un écran fluorescent, de l'image de diffraction de la surface en croissance.

Trois échantillons du LAAS seront examinés et présentés dans ce chapitre; chacun contient deux puits quantiques GaInAs/GaAs et GaInAsN/GaAs dont les épaisseurs et la composition d'indium sont identiques (**925**, **752bt1**, **1087**). Le rapport des flux V/III (As/N) est maintenu à 6 et la vitesse de croissance est fixée à 0,7 $\mu m/h$.

925 :

Il s'agit de deux puits quantiques GaInAs/GaAs et GaInAsN/GaAs avec une concentration d'indium nominale autour de 20% et d'azote entre 1,5%-2%, la température de croissance des puits est de 520 °C et celle des barrières GaAs est de 600 °C ; aucun recuit n'a été effectué sur ces échantillons. Les conditions de plasma sont: 180W (puissance de la cellule plasma RF, 0,015 sccm (standard cubic centimeter minute) à savoir aussi que 1sccm $\sim 4,5 \cdot 10^{17}$ molécules.s⁻¹.

752bt1 :

Cet échantillon a une structure similaire au précédent, sauf qu'il a en plus subi un recuit thermique post-croissance à 650 °C pendant 30 secondes, les conditions plasma (azote) sont de : 200W, 0,01 sccm.

1087 :

Deux puits quantiques GaInAs/GaAs et GaInAsN/GaAs constituent cet échantillon, les puits ont été épitaxiés à 420 °C, les barrières à 600 °C. La température de croissance étant éloignée des conditions optimales de croissance de GaInAs, on s'attend à ce que la photoluminescence du puits de GaInAs soit peu intense.

Outre le fait que ces échantillons contiennent des puits de GaInAsN qui seront notre principal objectif d'étude, ils ont l'avantage de contenir des puits de GaInAs qui nous serviront de référence.

2.1.2 Informations spécifiques aux échantillons réalisés au CRHEA :

Nous avons étudié aussi des puits quantiques GaInAsN/GaAs envoyés par l'équipe croissance du CRHEA de Valbonne. Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus sur les simples puits quantiques, les multipuits quantiques seront étudiés et présentés au chapitre 4.

Les différents puits quantiques du CRHEA ont été élaborés par EJM dans un réacteur Riber 32P sur un substrat GaAs (001), en utilisant des sources solides de gallium, d'arsenic et d'indium et une source d'azote avec une cellule radio fréquence RF [2]. Lors de croissance des échantillons, il y a eu des problèmes d'azote résiduel dans les barrières à cause du cache utilisés pour interrompre les flux d'azote. Il nous a été rapporté par l'équipe d'épitaxie que les test de fiabilité du cache ont permis d'évaluer un taux de fuite d'azote de 5% de la composition visée.

La croissance et le recuit post-croissance sont contrôlés à l'aide d'un pyromètre infrarouge qui mesure la température jusqu'à la température minimale de 400°C. Les substrats ont été désoxydés à 600°C durant 10 minutes, puis la température est diminuée à 580°C pour la croissance de 1 µm de couche tampon. La température de croissance des couches GaInAsN varie entre 410°C et 470°C. Les épaisseurs nominales sont de 7 nm. Le contrôle des épaisseurs et des compositions d'indium in-situ est assuré par la technique RHEED, tandis que la composition d'azote est estimée par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) réalisée sur des couches de GaAsN en vue d'une calibration; l'incorporation de l'azote est supposée la même dans GaAsN et dans GaInAsN.

Après la croissance, les trois échantillons (*S564, S563, S571*) avec des concentrations en azote respectives de 0,9%,1,3%,1,8% et de concentration en indium égale à 40% seront clivés en deux morceaux. Une partie servira de référence. L'autre morceau sera monté sur un support en molybdène avec de l'indium collé face substrat pour assurer l'adhésion; il sera réintroduit dans une chambre sous haute température pour subir un recuit post-croissance. Avant ce recuit une couche d'encapsulation appelée « cap layer » de 50 nm d' $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ sera déposée sur l'échantillon pour le protéger. Le recuit est réalisé à une température de 700°C durant 1h 20 min sous une surpression d'As. Les trois échantillons recuits seront désignés par la lettre r (*S564r, S563r, S571r*).

Cette série d'échantillons nous permettra d'étudier l'effet du recuit post-croissance sur les puits quantiques GaInAsN/GaAs.

2.2 Structure des échantillons étudiés :

❖ Les échantillons du LAAS : 1087, 925, 752bt1

Structure de l'échantillon

1087

Structure	Dopage	Epaisseur	x	y
GaAs	non dopé	120 nm		
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$	Non dopé	6 nm	0,3	0,015
GaAs	non dopé	70 nm		
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	Non dopé	6 nm	0,3	
Substrat GaAs (100)	Non dopé			

Tableau 3.1: Valeurs nominales des compositions et épaisseurs des couches constituant l'échantillon 1087.

Structure de l'échantillon

925

Structure	Dopage	Epaisseur	x	y
GaAs	non dopé	120 nm		
Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}N_y	non dopé	9 nm	0,2	0,015-0,02
GaAs	non dopé	50 nm		
Ga_{1-x}In_xAs	non dopé	9 nm	0,2	
Substrat GaAs	non dopé			

*Tableau 3.2: Valeurs nominales des compositions et épaisseurs des couches
constituant l'échantillon 925.*

Structure de l'échantillon

752bt1

Structure	Dopage	Epaisseur	x	y
GaAs	non dopé	120 nm		
Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}N_y	non dopé	9 nm	0,2	0,015-0,02
GaAs	non dopé	50 nm		
Ga_{1-x}In_xAs	non dopé	9 nm	0,2	
Substrat GaAs	non dopé			

*Tableau 3.3: Valeurs nominales des compositions et épaisseurs des couches
constituant l'échantillon 752bt1.*

❖ Les échantillons du CRHEA :

Structure des échantillons

S564r-S563r-S571r (Recuits)

Structure	Dopage	Epaisseur	x (S564-S563-S571)	y (S564-S563-S571)
Al_{0.2}Ga_{0.8}As (cap layer)		30-50 nm		
GaAs		100 nm		
Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}N_y		7 nm	0,4	0,009-0,013-0,018
GaAs :N	azote résiduel	800-900 nm		
GaAs :nid	non dopé			
Substrat GaAs n+	dopé Si			

*Tableau 3.4: Valeurs nominales des compositions et épaisseurs des couches
constituant les simples puits quantiques recuits GaInAsN/GaAs.*

Structure des échantillons

S564-S563-S571 (Non recuits)

Structure	Dopage	Epaisseur	x (S564-S563-S571)	y (S564-S563-S571)
GaAs		80 nm		
Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}N_y		7 nm	0,4	0,009-0,013-0,018
GaAs :N	azote résiduel	800-900 nm		
GaAs :nid	non dopé			
Substrat GaAs n+	dopé Si			

*Tableau 3.4: Valeurs nominales des compositions et épaisseurs des couches
constituant les simples puits quantiques non recuits GaInAsN/GaAs.*

3 Du GaInAs vers GaInAsN (Etat de l'art) :

3.1 Connaissances actuelles du système GaInAs/GaAs :

Au laboratoire, les puits quantiques $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{GaAs}$ ont été étudiés expérimentalement pour diverses valeurs de x et des modèles ont été construits pour rendre compte des observations [3,4].

3.1.1 Energie de bande interdite :

Un tableau récapitulatif donné en annexe I regroupe les principaux paramètres déterminés par ces travaux antérieurs que nous avons adoptés. Pour l'énergie de bande interdite de GaInAs non contraint à $T=2$ K, nous utilisons l'expression donnée par Goëtz et coll [5] :

$$E_g(x) = 1,5192 - 1,5837x + 0,475x^2 \text{ (eV)}$$

3.1.2 Décalage de bande de conduction:

Le décalage entre bande de conduction du puits et celle des barrières est un des paramètres importants pour l'analyse des propriétés optiques et électroniques des hétérostructures. Conformément aux notations de la figure 3.2 pour une structure contrainte, nous définirons le décalage de bandes relatif à la bande de conduction Q_c par :

$$Q_c = \frac{\delta E_c}{\delta E_c + \delta E_{VH}} = \frac{\delta E_c}{E_{G\text{barrière}} - E_{Gc}}$$

A partir des expériences d'AODT et de réflectivité réalisées sur plusieurs puits GaInAs/GaAs dans notre laboratoire, et après ajustement de toutes les données expérimentales [6], une valeur constante du Q_c s'est dégagée, elle est égale à $0,64 \pm 0,01$. Malgré une importante dispersion des valeurs publiées, le consensus actuel situe la valeur de Q_c entre 0,6 et 0,7.

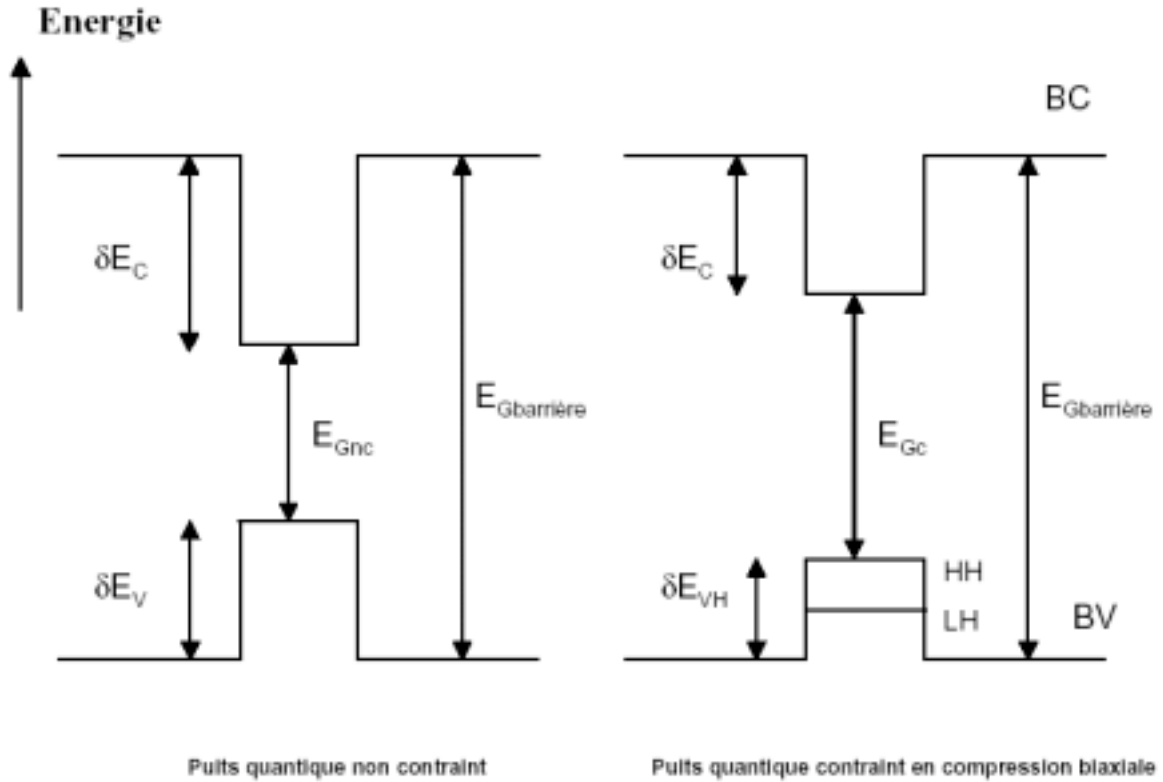


Figure 3.2: schéma descriptif du décalage des bandes puits-barrières.

3.1.3 Détermination des états électroniques :

Le calcul des énergies des puits quantiques est effectué dans le cadre de l'approximation de la fonction enveloppe. L'effet de la contrainte sur la structure de bandes est traité en utilisant la théorie des potentiels de déformation décrite au chapitre 1. Les énergies de confinement sont déterminées à l'aide du formalisme des matrices de transfert détaillé en annexe II. Les paramètres de GaInAs utiles pour le calcul sont évalués à partir d'une interpolation linéaire entre les paramètres d'InAs et de GaAs. La masse effective des électrons de GaInAs est obtenue grâce au formalisme de People et coll [7] en considérant tout d'abord la masse effective non contrainte, l'effet de la contrainte résultant du dépôt sur substrat GaAs est ensuite pris en compte.

3.2 *GaInAsN : les modèles traitant le couplage induit par l'azote :*

3.2.1 *Problématique liée à l'incorporation de l'azote :*

L'introduction d'azote dans Ga(In)As, par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) ou par épitaxie sous jets moléculaires (EJM), a un impact inhabituellement fort sur les propriétés électroniques et optiques du matériau. On peut souligner, en particulier, les effets suivants:

- Les premières études de la croissance du matériau $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ par EPVOM et EJM, ont mis en évidence la difficulté d'incorporer des quantités significatives d'azote (quelques pour cent) en substitution de l'arsenic, sans induire de séparation de phases de l'alliage. La faible solubilité de l'azote dans l'arséniure de gallium à l'équilibre thermodynamique est responsable de la difficulté rencontrée lors de son incorporation.
- L'incorporation d'une faible quantité d'azote (de l'ordre du pourcent) induit une forte diminution de la largeur de la bande interdite [8,9].
- Le rendement de luminescence chute brutalement à cause de la présence de défauts qui constituent des centres de recombinaison non-radiatifs. L'origine de ces centres reste encore controversée; certains auteurs attribuent la présence de ces centres à la formation d'agrégats d'azote voire aussi de centres profonds [10,11].
- L'incorporation d'azote affecte aussi les propriétés de transport du semi-conducteur. Ainsi une composition en azote croissante entraîne une importante réduction de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires [12]; parallèlement une forte augmentation de la masse effective des électrons est observée qui diminue la mobilité électronique [13,14].
- L'azote induit une formation de complexes dans $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et n'agit plus comme une impureté isoélectronique à partir de $x \sim 0.2\%$ [15], entraînant l'élargissement spectral des transitions [16].

3.2.2 *Comment se place (Ga,In)(As,N) par rapport à GaAs ?*

Il a été établi que le GaInAsN présente des propriétés inhabituelles par rapport aux différents alliages classiques. L'incorporation d'un atome isolé dans un réseau GaAs forme un état localisé d'électron au dessus de la bande de conduction de GaAs et est un canal efficace

pour les recombinaisons excitoniques sous pression hydrostatique; ce comportement a été étudié par Woldford et coll [17].

En 1990, Liu et coll [18] ont rapporté des états associés à des clusters d'azote dans GaAs:N au dessus de la bande de conduction de GaAs. En 1992, Weyers a réussi à introduire jusqu'à 1,6% d'azote et par suite il a pu observer un décalage vers le rouge significatif de l'émission de bord de bande et de l'absorption [8]. Si on suppose une approximation linéaire entre la bande interdite de GaAs (1,424 eV) et celle de GaN cubique (3,222 eV) à température ambiante, on doit s'attendre à une augmentation du gap de GaAsN avec la composition d'azote. Cependant, la décroissance observée s'explique par un énorme paramètre de gauchissement qui est introduit pour décrire l'évolution de la bande interdite du matériau en fonction l'incorporation de l'azote.

Par ailleurs, Ding et coll [19] ont étudié l'alignement des bandes de valence entre GaAs et GaN. Un décalage de bande de valence de l'ordre de $(1,84 \pm 0,1\text{eV})$ est obtenu sur la figure 3.3 en supposant que les bandes de conduction des deux matériaux sont pratiquement au même niveau.

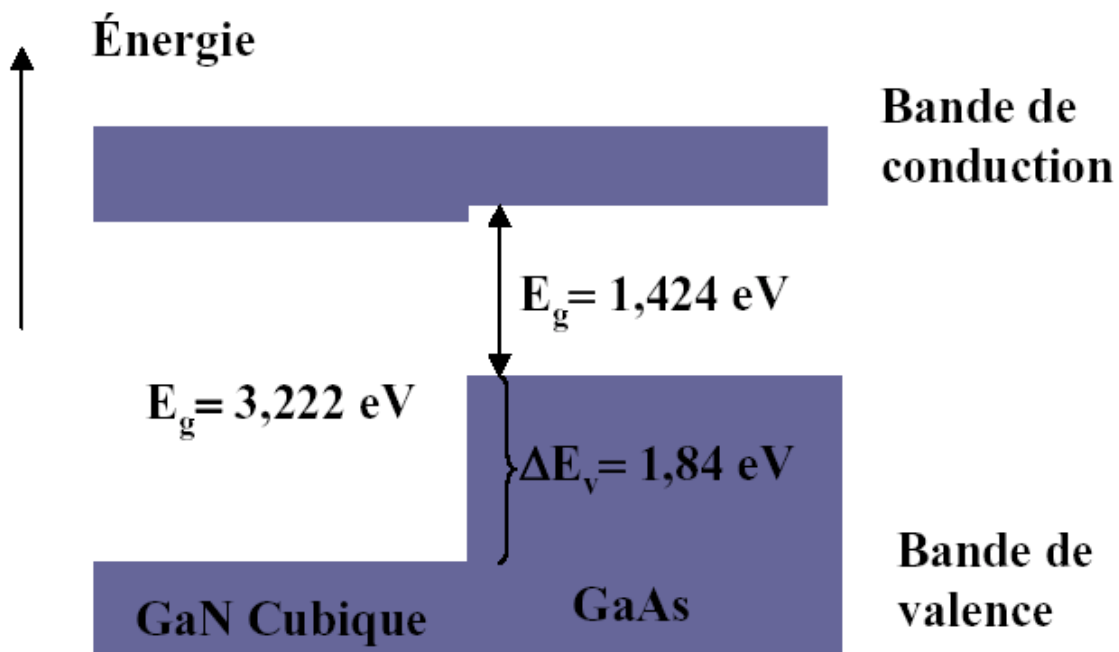


Figure 3.3: Alignement des bandes de GaAs et GaN cubique [19].

Lorsque l'on incorpore une faible quantité d'azote, l'effet sur la bande de valence de GaAs est supposé négligeable car la modification des états de valence s'opère très profondément dans la bande de valence. La diminution de l'énergie de la bande interdite observée est due essentiellement à l'influence de l'azote sur les propriétés électroniques du matériau au voisinage de la bande de conduction.

En effet, l'azote crée des états d'énergie proches de la bande de conduction et aussi au plus profond dans la bande de valence [20]. Cependant, on suppose que les états dans la bande de valence ne contribuent pas aux modifications que subissent les propriétés de la bande interdite dans GaInAsN [21].

Pour mieux cerner le mécanisme d'incorporation d'azote, nous allons présenter les différents modèles qui traitent de l'incorporation de l'azote dans GaInAs.

3.2.3 *Modèle phénoménologique d'anti-croisement de bandes :*

- **Incorporation de l'azote dans Ga(In)As :**

L'introduction de l'azote dans les matériaux III-V conventionnels (GaAs, GaP) induit un état localisé ayant une énergie E_N . Ce niveau d'énergie est situé au dessus de la bande de conduction, à environ 0,25 eV pour GaAs et 0,1 eV au dessus de la bande de conduction pour GaP. Une faible dépendance en pression hydrostatique de ce niveau a été observée dans GaAs comparée au bord de la bande de conduction. La nature fortement localisante de l'état associé à l'azote laisse penser à une hybridation entre les orbitales atomiques de l'azote et celle des états étendus de la bande de conduction du semiconducteur III-V [22].

- **Une nouvelle bande de conduction :**

Afin de traiter le problème des alliages III-V-N, on suppose que les atomes d'azote se substituent à l'élément V d'une manière aléatoire dans le réseau cristallin et sont couplés par la suite avec les états étendus. C'est ainsi que le modèle d'anticroisement de bandes (BAC) a été introduit par Shan et Walukiewicz [22]. Le couplage entre l'état de l'azote d'énergie E_N et les états étendus de la bande de conduction Γ de Ga(In)As d'énergie $E_M(k)$ est traduit par l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\begin{vmatrix} E_M(k) - E & V_{NM} \\ V_{NM} & E_N - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.1)$$

A partir d'une dispersion parabolique dans l'approximation de la masse effective on peut écrire:

$$E_M(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (3.2)$$

m^* est la masse effective des électrons de conduction du matériau Ga(In)As. V_{NM} est le terme de couplage entre les deux états ($V_{NM} = C_{NM}\sqrt{x}$ avec $C_{NM} = 2,7 \text{ eV}$ [1,21,23] pour des concentrations d'azote voisines de 0,3).

La résolution de l'équation aux valeurs propres fournit les solutions suivantes :

$$E_{\pm}(k) = \left\{ (E_N + E_M(k)) \pm [(E_N - E_M(k))^2 + 4V_{NM}^2]^{1/2} \right\} / 2 \quad (3.3)$$

L'interaction entre le bord de la bande de conduction et le niveau d'azote résulte du caractère d'anticroisement des niveaux qui par la suite entraînera un éclatement de la bande de conduction en deux sous-bandes fortement non-paraboliques $E_-(k)$ et $E_+(k)$. Le modèle BAC suppose que la bande de valence de GaAs ou de GaInAs n'est pas affectée par l'incorporation d'azote pour des concentrations peu élevées. Ce modèle prédit une nouvelle transition impliquant le niveau E_+ . Ainsi des transitions mettant en jeu cette nouvelle bande pourraient avoir lieu.

Il est évident qu'à partir de l'équation 3.1, la réduction de l'énergie de bande interdite par l'incorporation de l'azote dépend du paramètre de couplage mais aussi de la différence d'énergie $E_N - E_M$. Par conséquent, une bonne précision du placement du niveau d'azote par rapport à la bande de conduction est essentielle pour évaluer l'effet de l'azote sur la réduction de bande interdite du matériau. Les résultats expérimentaux disponibles sur la position en énergie du niveau associé à l'azote dans les différents matériaux III-V indiquent que le niveau d'azote est relativement constant par rapport à une énergie de référence (en général le niveau du vide) [24,25].

La figure 3.4 illustre la façon avec laquelle agissent l'azote et l'indium sur le matériau binaire GaAs, l'alignement des bandes du GaInAsN par rapport à GaAs selon le modèle BAC est indiqué en incluant l'effet de la contrainte biaxiale.

La solution $E_-(k)$ représente la relation de dispersion de la bande de conduction de GaInAsN et le gap vaut alors $E_-(0) - E_v(0)$ où $E_v(0)$ représente la position du sommet de la bande de valence du GaInAs par rapport à GaAs.

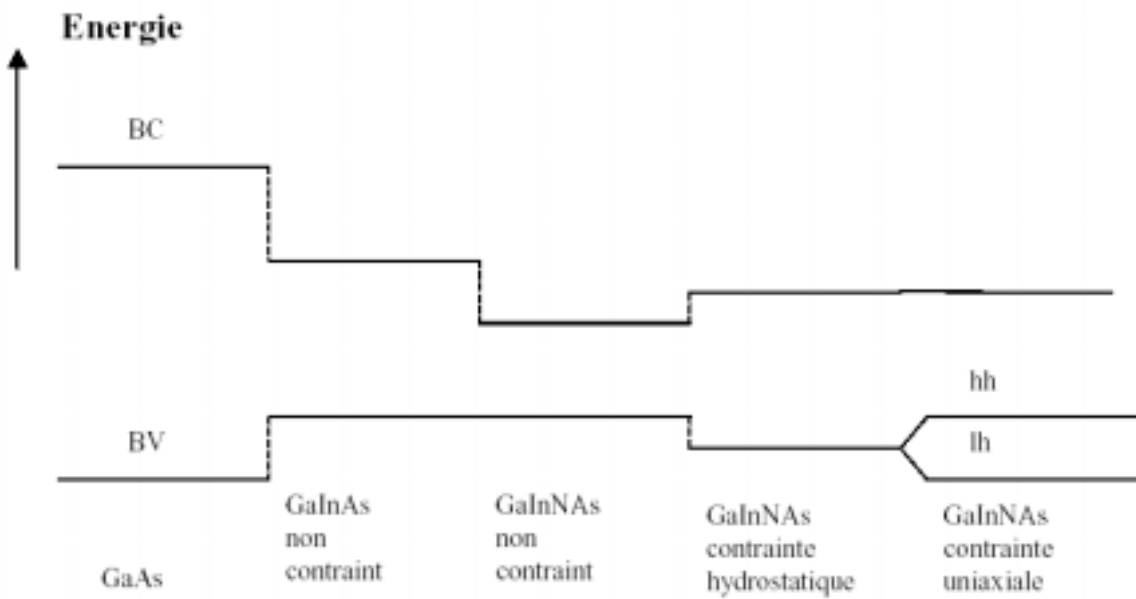


Figure 3.4: Alignement des bandes de GaInAsN par rapport à GaAs selon le modèle BAC.

L'évolution du niveau de la bande de valence de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ non contraint en fonction de la concentration en indium est donnée par la loi suivante, en supposant que le gauchissement de la bande interdite b introduit par l'ajout d'une concentration en indium est réparti pour 3/4 sur la bande de conduction et 1/4 sur la bande de valence [6,26].

$$E_v(x) = 142.x + \frac{b}{4}.x.(1-x) \quad (\text{en meV}) \quad (3.4)$$

Du moment que l'incorporation de l'azote dans GaInAs n'affecte pas la bande de valence de GaInAsN, le niveau de la bande de valence de GaInAs calculé par l'équation 3.4 reste donc valable dans le cas de GaInAsN.

Nous avons reporté sur la figure 3.5 l'évolution de l'énergie de bande interdite suivant le modèle BAC en fonction de la composition d'indium pour une composition d'azote fixée à 1%.

Ga(In)AsN. Le **modèle *k.p* modifié** qui n'est autre qu'une extension du modèle conventionnel *k.p* à 8 bandes [31], est adopté pour établir la relation de dispersion des bandes du matériau Ga(In)AsN.

Deux raisons essentielles sont à la base du développement de ce modèle :

- Fournir une meilleure description de la bande E_+ .
- Optimiser le modèle BAC qui reste un modèle assez simple mais qui décrit assez bien le niveau E_- qui intervient principalement dans le calcul des énergies des transitions interbandes.

L'hamiltonien est quantifié par rapport à l'axe de croissance z , perpendiculaire au plan de croissance. Ainsi pour $k_x = k_y = 0$, l'hamiltonien 10×10 se découple en deux hamiltoniens indépendant 5×5 [32,33].

$$H = \begin{pmatrix} E_N & V_{NM} & 0 & 0 & 0 \\ V_{NM}^* & E_M & 0 & \sqrt{2}U & U \\ 0 & 0 & E_{HH} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}U^* & 0 & E_{LH} & Q \\ 0 & U^* & 0 & Q^* & E_{SO} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Les indices N, M, HH, LH et SO sont relatifs respectivement au niveau d'azote à la bande de conduction de Ga(In)As, à la bande des trous lourds, des trous légers et à la bande spin-orbite. V_{NM} décrit l'interaction entre les états d'azote et le bord de la bande de conduction de Ga(In)As, U représente le couplage entre la bande de conduction et les bandes de valence et Q traduit le couplage entre les trous légers et la bande de spin orbite en incluant la contrainte.

Les différents paramètres utiles pour le calcul sont les suivants :

$$\begin{aligned} E_N &= E_{N_0} - (\gamma - \kappa)x; E_M = E_{M_0} + \frac{\hbar^2}{2m_0} s_c k_z^2 - (\alpha - \kappa)x \\ E_{HH} &= E_{v_0} + \kappa x + \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 - 2\gamma_2) k_z^2 - \varepsilon_u; E_{LH} = E_{v_0} + \kappa x + \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 + 2\gamma_2) k_z^2 + \varepsilon_u \\ E_{SO} &= E_{v_0} + \kappa x - \Delta_{so} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 k_z^2 \\ V_{NM} &= C_{NM} x^{1/2} \\ U &= \frac{1}{\sqrt{3}} P_0 k_z; Q = \sqrt{2} \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma_2 k_z^2 - \sqrt{2} \varepsilon_u \end{aligned}$$

Sachant que :

$$\gamma_1 = \gamma_1^L - E_p / (3E_g); \gamma_2 = \gamma_2^L - E_p / (6E_g)$$

$$s_c = \frac{1}{m^*} - \left(\frac{E_p}{3}\right) \left[\frac{2}{E_g} + \frac{1}{(E_g + \Delta_{so})} \right]$$

$$P_0 = (\hbar^2 E_p / 2m_0)^{1/2}$$

$$\varepsilon_u = -b(1 + 2c_{12} / c_{11})\varepsilon_{xx}$$

γ_1^L, γ_2^L sont des paramètres de Luttinger, l'influence de la bande de conduction sur ces paramètres est prise en compte et donne les nouveaux paramètres γ_1 et γ_2 . s_c décrit l'influence des bandes inférieures sur la bande de conduction, Δ_{so} est l'énergie d'éclatement spin-orbite, P_0 est l'élément de la matrice de Kane et ε_u représente l'effet de la contrainte biaxiale sur la bande de valence, E_{N_0} est la position en énergie du niveau lié à l'azote par rapport au sommet de la bande de valence de GaAs, elle a pour valeur $E_{N_0} = 1,675 \text{ eV}$ [34]. L'énergie de la bande de conduction de GaInAs E_{M_0} et celle de bande de valence E_{v_0} contiennent un terme de contrainte hydrostatique. Le paramètre κ décrit la variation du décalage de la bande de valence entre Ga(In)AsN et GaAs avec la composition d'azote. α , C_{NM} et γ sont obtenus par ajustement des calculs aux résultats expérimentaux concernant les énergies E_- et E_+ .

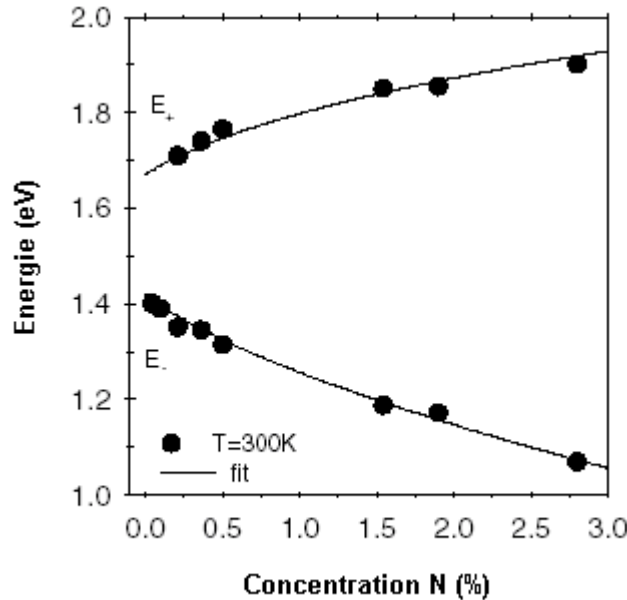


Figure 3.6: Evolution des deux sous bandes E_+ et E_- dans GaAsN en fonction de la concentration d'azote à température ambiante [32,33].

Grâce à ce modèle Klar et coll [32,33] ont réussi à décrire l'évolution des deux sous-bandes E_+ et E_- en fonction de l'azote qui est représentée sur la figure 3.6. Ils ont conclu aussi que dans GaInAsN, l'environnement de l'atome d'azote c'est-à-dire le nombre d'atomes d'indium voisins modifie énormément les paramètres du modèle. En effet, un atome d'azote entouré de quatre atomes de gallium (N-4Ga) est différent d'un point de vue énergétique d'une configuration avec un atome d'azote entouré de 3 atomes de gallium et un atome d'indium (N-3Ga-In).

Concernant l'origine de la formation de la bande E_+ , deux principales interprétations sont données [15]:

- (i). La formation de la bande E_+ est le résultat de l'interaction entre la bande du niveau E_N des états d'azote localisés de symétrie A_1 et les états du bord de la bande de conduction au point Γ [35].
- (ii). Une interaction mixte entre le niveau d'azote localisé et les états X et L, avec une contribution mineure de l'azote dans la densité d'états [36,37].

D'autres auteurs suggèrent que le niveau lié à l'azote interagit simultanément avec les bandes Γ , X et L avec un effet sur les bandes X et L qui augmente avec la concentration d'azote [38,39].

Certes le modèle BAC rend assez bien compte d'un grand nombre de résultats expérimentaux. Néanmoins, il néglige l'interaction entre le niveau lié à l'azote et les états des bandes X, L ainsi que la distribution aléatoire de l'incorporation de l'azote.

3.2.5 *Modèle de couplage multivallées (pseudopotentiel) :*

Lorsque une concentration d'azote est introduite dans la limite diluée $x \ll x_c$ où x_c est la concentration d'azote correspondante à la transition impureté-alliage selon Mattila et coll elle se situe autour de 0,1% [37], il existe deux types d'états :

- Des états de cluster CS (paires ou triplets ou agrégats plus gros) situés dans ou proche du gap, ils peuvent toutefois interagir avec les états hôte du matériau.
- Des états perturbés de la matrice hôte PHS situés dans le continuum $A_1(X_{1c})$, $A_1(L_{1c})$, $A_1(\Gamma_c)$, ces états représentent aussi un couplage entre les trois vallées Γ , L et X.

Selon Kent et Zunger [38,40,41], une distribution aléatoire des impuretés dans les sites atomiques d'un matériau hôte entraîne une distribution statistique des impuretés isolées, des paires ou triplets d'impuretés, ou agrégats d'impuretés. Cette configuration provoque une perturbation et un désordre au niveau des états de l'hôte et des états d'impuretés.

Afin de tenir compte de ce désordre ainsi que du couplage multivallées (Γ -L-X), une méthode basée sur un calcul pseudopotentiel est développée par Kent et coll. Des cellules de grandes tailles (1000-14000 atomes) sont considérées pour décrire le matériau hôte et le phénomène d'alliage est introduit par une distribution aléatoire du nombre d'impuretés.

La bande de conduction consiste en des états hôtes perturbés par l'azote dans le continuum de conduction aussi bien que des états de clusters dans le gap. Les fonctions d'onde des clusters sont très localisées. L'absorption a lieu aux états PHS et $A_I(N)$ tandis que l'émission a lieu à partir d'états de cluster de plus basse énergie dans le gap. Quand la température augmente, les états de cluster se dépeuplent ce qui conduit à un décalage vers le rouge avec la température.

Selon le comportement des états de cluster et des états hôtes perturbés, nous distinguons différents types de comportement de l'alliage :

Régime utradilué ($x < 0,01\%$):

Des études expérimentales ont permis d'observer les effets suivants :

- Une apparition de niveaux d'impuretés uniques dans la bande de conduction.
- Une dépendance en pression anormalement faible des états de l'impureté isolée.

Régime intermédiaire de concentrations (jusqu'à $x \sim 1\%$):

Pour des concentrations d'azote un peu plus élevées, d'autres observations expérimentales sont mentionnées ci-dessous :

- Des pics fins de photoluminescence sont induits par des agrégats d'impuretés. Une substitution aléatoire d'impuretés sur les sites atomiques du cristal hôte peut conduire à la formation de paires ou d'agrégats d'ordre plus élevés. Contrairement aux alliages conventionnels, les paires N-N forment des niveaux à $E_{BC}-80$ meV [9] ou $E_{BC}-10$ meV [18] avec E_{BC} correspondant à la position en énergie du minimum de la bande de conduction. Ces niveaux et les répliques phonons associés sont observés en émission après excitation sur des états d'énergie plus élevée.
- Un décalage vers le rouge entre absorption ou excitation de luminescence et émission est observé. Déjà à une concentration de 0,05%-0,1% d'azote dans GaAs, les pics d'émission sont décalés vers le rouge par rapport à l'absorption. A plus forte concentration le décalage augmente, contrairement aux alliages désordonnés III-V à gap direct de haute qualité structurale où absorption et émission ont lieu à la même énergie.

- Quand la concentration en azote augmente, les pics fins d'émission des paires restent à une énergie fixe, ce qui suggère que les centres n'interagissent pas entre eux. Ce comportement est typique des impuretés profondes dans les semi-conducteurs mais pas des impuretés hydrogénéoïdes qui voient leurs raies s'élargir en bande et se décaler en énergie.
- A encore plus haute concentration en azote, toutes les raies dues aux paires et aux agrégats disparaissent en une seule et large bande d'émission. Ce comportement contraste avec le comportement classique d'alliages tels que GaInAs pour lequel une seule raie d'émission est toujours observée.

Une fois que les pics fins de paires et d'agrégats se sont « fondus » en une seule bande, des effets supplémentaires et inattendus sont observés dans les alliages nitrurés :

- Le gap présente une importante courbure de bande dépendante de la composition.
- La masse effective des électrons est anormalement élevée mais décroît avec la concentration. A 1% d'azote, la masse effective est de 0,12-0,19 m_0 [42] ou 0,4 m_0 [43] à comparer à 0,066 m_0 dans GaAs.
- La réduction du gap avec l'augmentation de température est moins importante avec l'addition d'azote mais les pics de PL perdent plus en intensité.
- Les énergies des pics de PL sont décalées vers le bleu quand la puissance d'excitation augmente. Ce comportement est connu dans les alliages contenant des agrégats de types boîtes quantiques.
- Une nouvelle bande à plus haute énergie apparaît en réflectivité à plus haute concentration c'est la bande E_+ visible en électro-réflectivité à partir de 0,4 %.

Les observations expérimentales montrent un comportement double des alliages nitrurés :

- Un comportement « homogène » avec des caractéristiques de matériau massif comme le paramètre gauchissement, les résonances avec le continuum, le décalage « rigide » de la bande de conduction avec la température et la pression, l'apparition de E_+ .
- Un comportement « hétérogène » avec des centres localisants et des fluctuations d'alliage telles qu'une distribution de paires et agrégats dont les niveaux sont dans la bande interdite, le décalage de Stokes entre absorption et émission, le décalage vers le bleu de l'émission quand la puissance d'excitation augmente, les formes asymétriques des pics.

Le modèle de Kent et coll [38,40,41] cherche à reproduire à la fois les états perturbés de la matrice hôte et les états d'agrégats, c'est un modèle polymorphe qui se caractérise par une pluralité d'environnements atomiques locaux, les états PHS et CS coexistent et peuvent interagir.

A très faible concentration d'azote, les états de cluster sont dans la bande interdite tandis que les états perturbés de la matrice hôte sont dans la bande de conduction.

Les calculs montrent qu'avec l'augmentation progressive de la concentration en azote dans GaAs, les états de cluster se bloquent en énergie alors les PHS voient leur énergie diminuer. Cette situation est différente par rapport au modèle de formation de bande d'impuretés proposé par Zhang et coll [43] qui prédit un élargissement des états de cluster qui serait responsable de la faible mobilité des électrons et de la diminution de leur masse effective.

Ainsi plus la concentration en azote augmente, plus la diminution des PHS permet de rattraper les états de cluster un par un. Ces PHS deviennent à leur tour des centres localisant au dessous de la bande de conduction et sont à l'origine de l'apparition des deux nouvelles bandes E_- et E_+ , ainsi qu'une nouvelle bande appelée E^* associée à la vallée L [44].

Une fois que le dernier état de cluster est rattrapé, une hybridation entre ces états de cluster et les PHS a lieu; cet amalgame d'états montre une dépendance en température et en pression et est responsable des propriétés inhabituelles observées dans GaAsN.

4 Le modèle utilisé :

4.1 Description du modèle :

Après avoir passé en revue les principaux modèles décrivant l'effet de l'azote sur la structure de bande de GaInAs et en s'appuyant sur les propriétés optiques et électroniques du GaInAs, nous allons proposer une procédure de calcul, qui se basera essentiellement sur le modèle que nous avons décrit dans le paragraphe 3.2.4.

Dans la procédure de calcul des niveaux d'énergies des différentes bandes du GaInAsN, utilisant le modèle BAC que nous noterons dorénavant **modèle A**, l'effet de la contrainte est pris en compte une fois que le couplage entre le niveau d'azote et les états étendus de la bande de conduction du GaInAs a eu lieu.

Dans nos calculs basés sur le modèle k.p à 10 bandes (**modèle B**), nous avons choisi de traiter simultanément l'interaction du niveau d'azote avec la bande de conduction et l'effet de

la contrainte. Certains paramètres issus de l'article de Choulis [33] ont été modifiés et dans ce qui suit nous allons expliquer la raison de cette modification .

Sur la figure 3.7, nous schématisons les étapes que nous suivons pour obtenir l'alignement des bandes. L'interaction avec le niveau lié à l'azote et la contrainte sont traitées en même temps. Nous avons pu valider notre calcul, en affectant la valeur 0 à la concentration d'azote pour retrouver finalement la valeur 0,64 déjà établie pour le décalage de bande de conduction contraint du système GaInAs/GaAs. Par conséquent, nous imposons un décalage de bande de valence non contraint GaInAs/GaAs $E_v(k=0)$ selon l'équation (3.4); le paramètre κ qui décrit l'évolution de la bande de valence dans le **modèle B** est donc porté à 0.

Dans notre modèle, nous considérons que le niveau d'énergie de la bande de conduction de GaInAs et la position du niveau d'azote sont indépendants de la concentration d'azote, par suite $\alpha = \gamma = 0$ et $E_N = 1,654 \text{ eV}$ valeur recommandée par plusieurs auteurs [21,45,46]

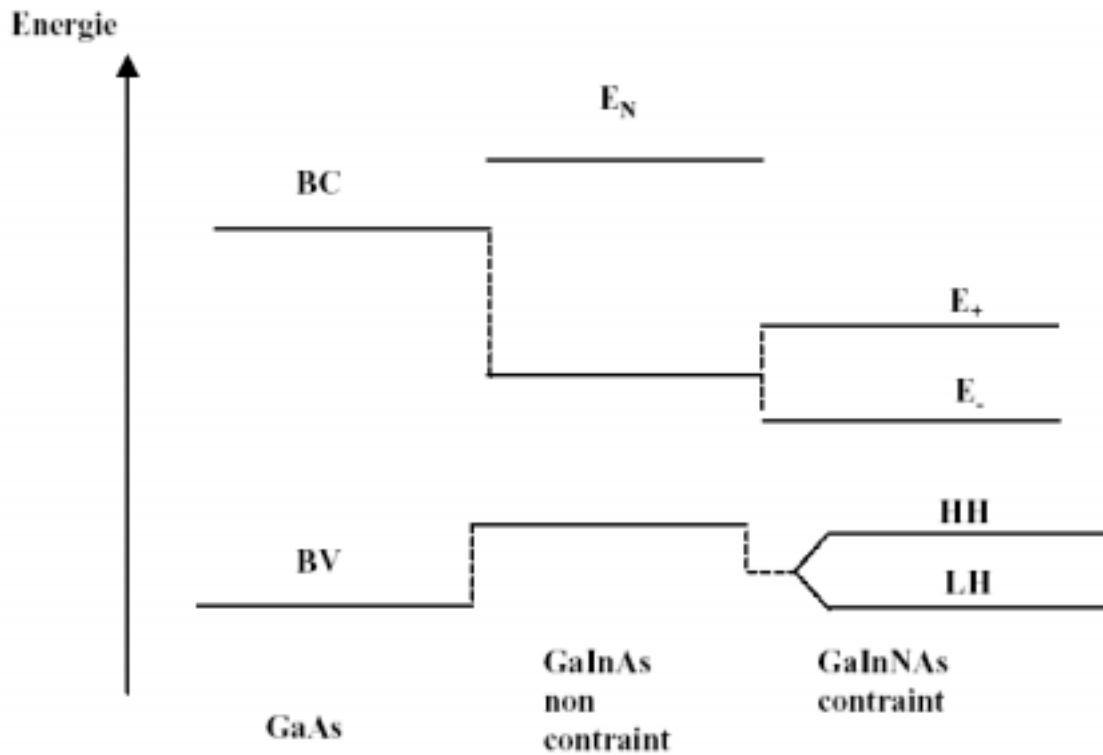


Figure 3.7: Alignement des bandes de conduction et de valence dans GaInAsN par rapport à GaAs selon le modèle B.

Le modèle que nous venons de présenter nous permet de calculer les différents niveaux de la structure de bande de GaInAsN/GaAs [47]. Nous observons à partir de la figure 3.8 que

les trous lourds sont de type II dans $\text{GaAs}_{0,99}\text{N}_{0,01}/\text{GaAs}$ et deviennent, par le biais de la modification de la contrainte, de type I lorsque de l'indium est incorporé.

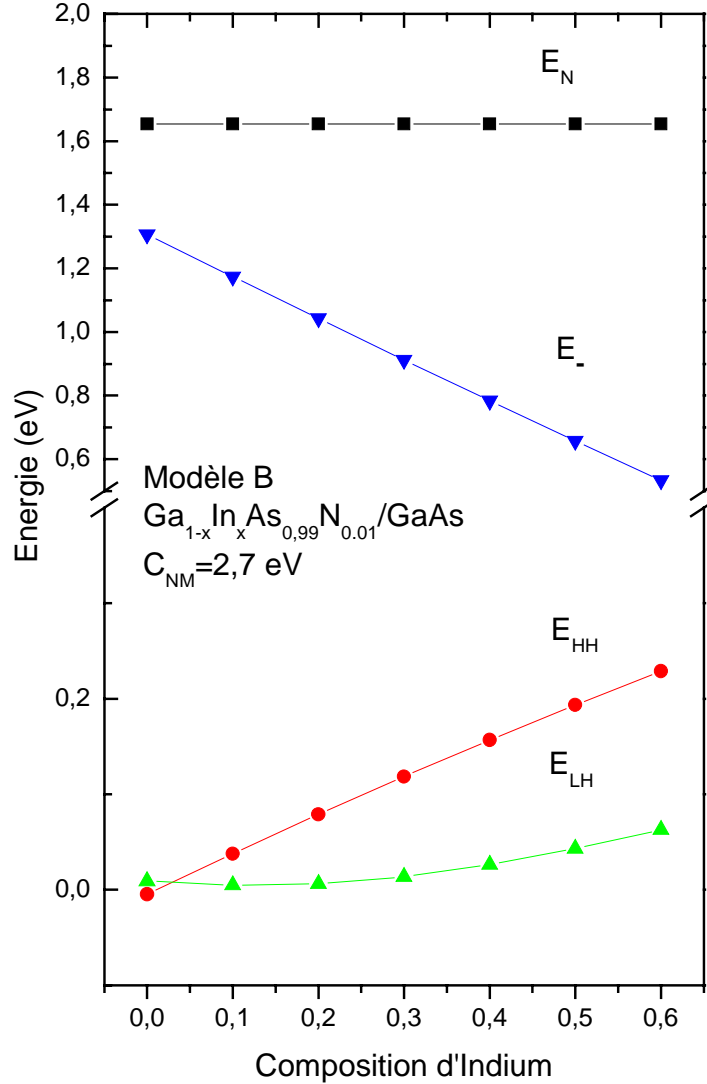


Figure 3.8: Evolution des énergies des extrema des bandes de conduction et de valence dans $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{0,99}\text{N}_{0,01}$, selon le modèle B en fonction de la concentration en indium à $T=0$ K, l'origine des énergies se situe au sommet de la bande de valence de GaAs.

Nous avons aussi tracé la relation de dispersion des différentes bandes du matériau $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{As}_{0,99}\text{N}_{0,01}/\text{GaAs}$, elle est représentée sur la figure 3.9. Notons que dans cette figure l'origine des énergies est prise par rapport au sommet de la bande de valence de $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{As}$.

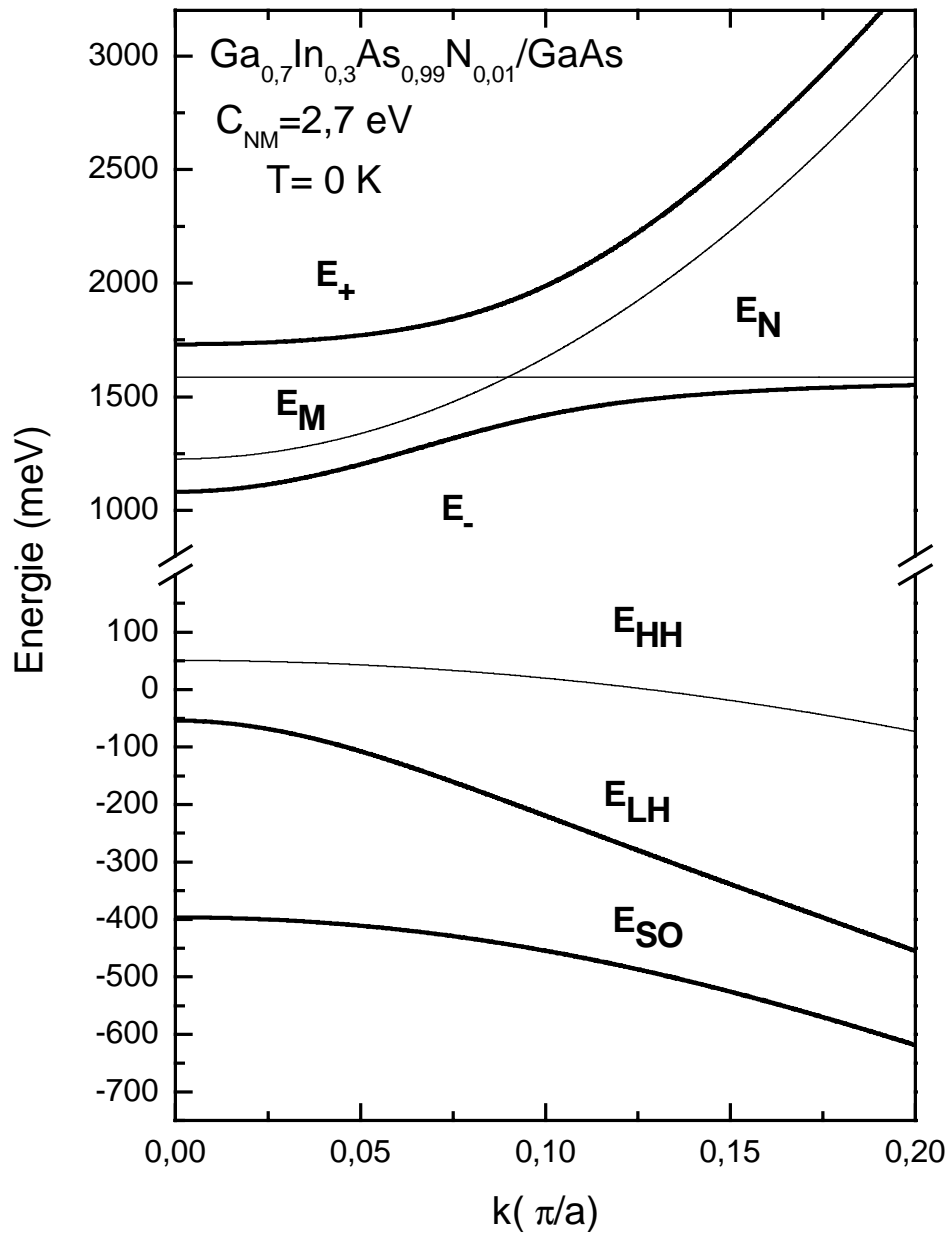


Figure 3.9: Relation de dispersion des différents bandes (de conduction et de valence) dans $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}/\text{GaAs}$ à $T=0 \text{ K}$, l'origine des énergies est fixée au sommet de la bande de valence de $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}$.

4.2 Les paramètres ajustables :

Dans le but d'ajuster les énergies des transitions interbandes expérimentales, il est donc nécessaire, d'avoir des paramètres ajustables dans notre modèle. Quatre paramètres sont candidats : il s'agit de la composition en indium x , en azote y , l'épaisseur du puits L et le potentiel du couplage entre le niveau d'azote et la bande de conduction du GaInAs C_{NM} .

Pour les échantillons du LAAS, nous avons le privilège d'avoir dans le même échantillon deux puits quantiques non couplés, l'un à base de GaInAs et l'autre à base de GaInAsN de même épaisseur et de même composition d'indium. Grâce à cette configuration, nous ajustons la composition en indium et l'épaisseur à l'aide du puits de GaInAs/GaAs. Une fois ces paramètres fixés, nous garderons ces valeurs dans la suite des calculs pour le puits de GaInAsN/GaAs. Par la suite, nous agissons seulement sur la composition en azote tout en essayant de ne pas trop nous éloigner de la valeur nominale. Pour les trois échantillons du LAAS, ils nous a été possible d'ajuster nos résultats expérimentaux en utilisant une seule valeur du potentiel de couplage $C_{NM} = 2,7 \text{ eV}$, cette valeur est conforme aux valeurs proposées par la littérature [1,21,23] pour une composition d'indium entre 0,2 et 0,3.

Concernant les simples puits quantiques du CRHEA, la situation est différente car nous ne disposons pas de puits de GaInAs de référence. Nous avons donc été contraints de garder la valeur nominale de l'épaisseur du puits et des compositions d'indium et d'azote. Le seul paramètre ajustable restant est le potentiel du couplage C_{NM} .

D'autre part, cette série d'échantillons est divisée en deux parties, une partie formée des échantillons recuits et l'autre d'échantillons non recuits; il sera donc possible de suivre l'évolution du paramètre C_{NM} avec le recuit.

5 Etudes spectroscopiques des puits quantiques du LAAS:

5.1 Résultats expérimentaux:

- **Photoluminescence en fonction de la position sur l'échantillon 1087 à 4 K**

Afin de tester l'homogénéité de l'échantillon, nous avons soumis l'échantillon à basse température au rayonnement d'un laser argon d'une puissance de 80 W/cm^2 , en trois positions différentes espacées l'une de l'autre d'à peu près 1mm. L'enregistrement des spectres est

montré sur la figure 3.10. Les positions des pics sont un peu décalées l'une de l'autre dans le spectre de photoluminescence, ce qui atteste d'une faible inhomogénéité latérale (0,9 meV/mm).

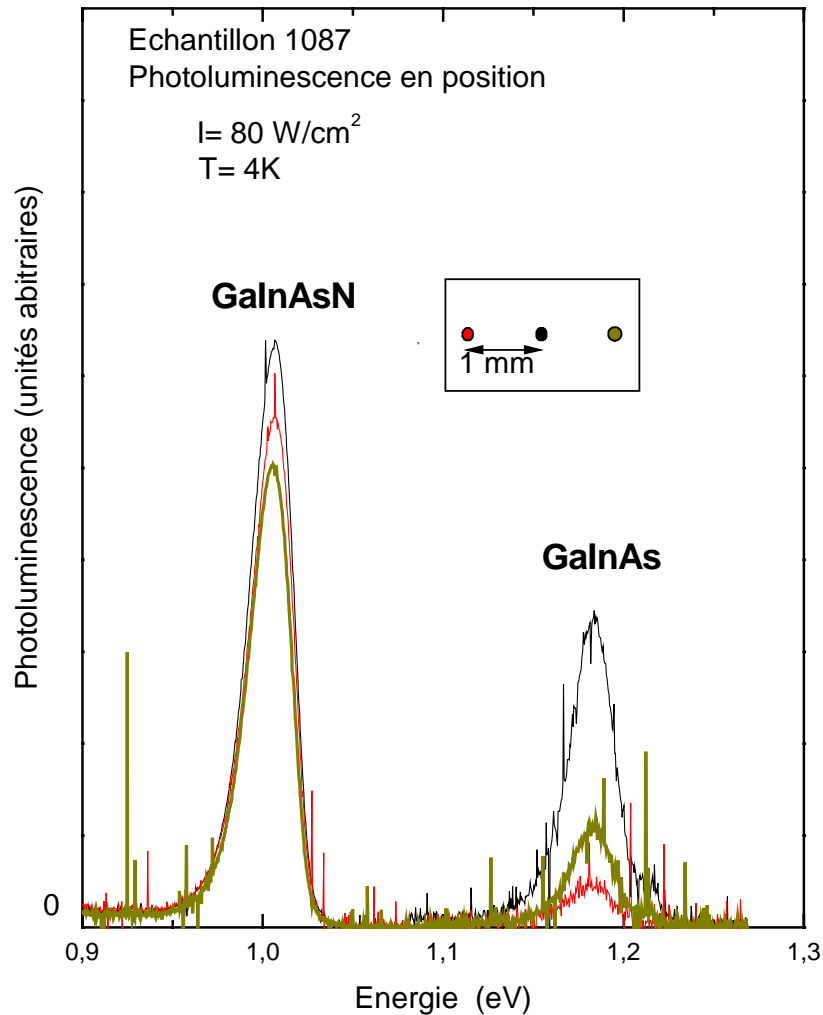


Figure 3.10: Spectre de Photoluminescence enregistré à 4 K en trois positions différentes sur l'échantillon 1087 séparées de 1 mm.

- **Photoluminescence en fonction de la température de 4 à 200 K**

La figure 3.11 représente l'évolution du spectre de photoluminescence en fonction de la température, elle fournit deux informations essentielles :

- A partir de $T=50$ K, on note l'émergence d'un nouveau pic (a') du côté haute énergie du pic (a) attribué à l'émission du puits GaInAsN.
- Parallèlement, le pic principal (a) s'atténue à partir de 40 K et disparaît complètement à 100 K.

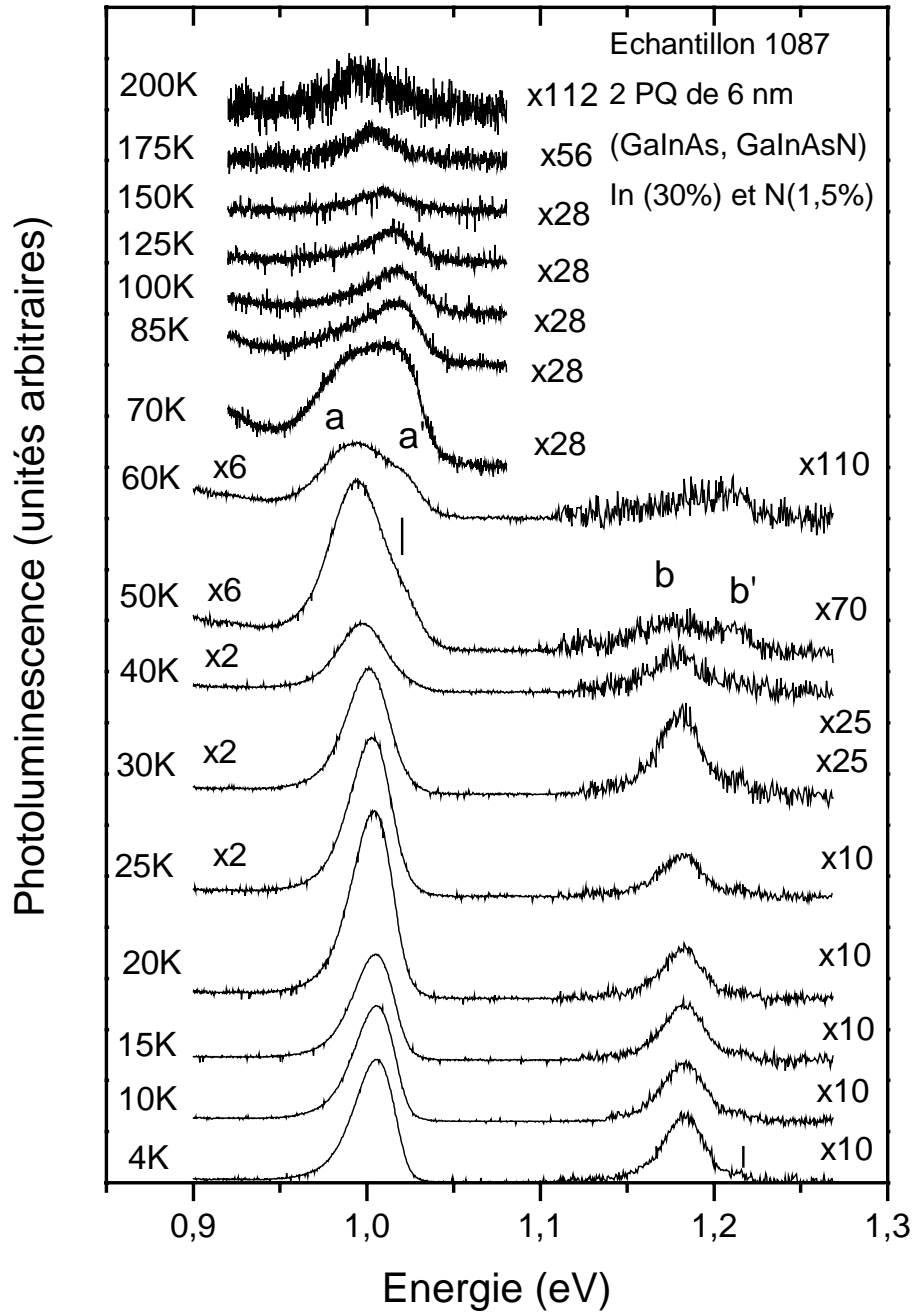


Figure 3.11: Spectres de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon 1087. Les pics (a , a') et (b, b') sont relatifs respectivement à GaInAsN et GaInAs.

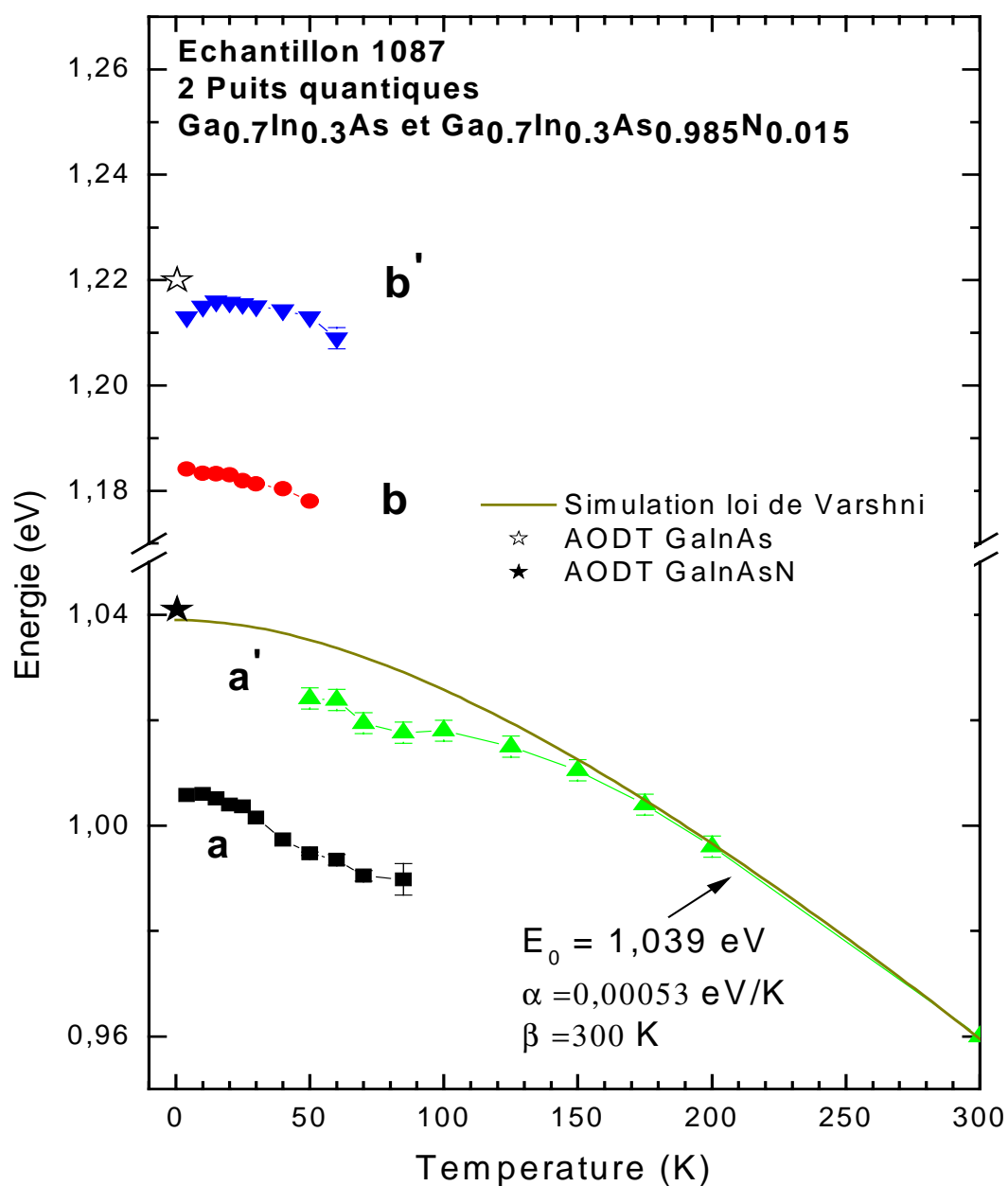


Figure 3.12: Energie des pics de photoluminescence en fonction de la température de l'échantillon 1087 et énergies d'absorption des deux puits déterminées par AODT ainsi que la modélisation de l'évolution de l'énergie de photoluminescence du puits GaInAsN par une loi de Varshni.

Sur les figures 3.11 et 3.12, deux contributions sont clairement détectées (a) et (a'). On peut donc attribuer le pic (a') à une transition intrinsèque impliquant les électrons et trous à haute température, avec une éventuelle localisation de porteurs à basse température.

Au-delà de 75 K, l'extinction du pic (a) au bénéfice de l'émission (a') est attribuée à l'ionisation d'une impureté, sans doute de type accepteur. Le comportement des pics (b) et (b') avec la température est similaire à celui de (a) et (a'); cette argumentation joue en faveur de l'interprétation proposée à savoir (a) et (b) sont des pics associés à des impuretés. L'évolution de la position en énergie de l'émission de photoluminescence en fonction de la température peut être reproduite à l'aide de la formule empirique de Varshni [48] :

$$E(T) = E_0 - \alpha \times T^2 / (\beta + T) \quad (3.6)$$

Avec $E_0 = 1,039 \text{ eV}$, $\alpha = 5,3 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ et $\beta = 300 \text{ K}$

α et β sont les coefficients de Varshni, ils sont issus des travaux expérimentaux de Sun et coll [49], relatifs à un échantillon de compositions en indium et azote proches du notre. Le résultat de la simulation est montré sur la figure 3.12.

Il est à noter que la valeur de $E(0)$ correspond à l'absorption fondamentale (1,039 eV) extraite du spectre de l'AODT voir figure 3.14. Le décalage de Stokes (Stokes shift) estimé à basse température à partir de la différence d'énergie entre la courbe tracée à partir des positions en énergie du pic (a') et la simulation Varshni est assez raisonnable, il se situe autour de : 10-15 meV en accord avec les références suivantes [50-52].

Un comportement similaire est observé pour le puits de GaInAs. Les intensités des pics de GaInAs sont plus faibles car le puits GaInAs est plus éloigné de la surface.

Habituellement, l'évolution de l'émission de photoluminescence pour un puits InGaAsN en fonction de la température suit « une forme en S-inversé » par le biais d'un seul pic [50,53]. L.Grenouillet [54] tente d'expliquer la forme en « S-inversé » et donne une interprétation qualitative illustrée sur la figure 3.13. A basse température, les excitons sont localisés dans des niveaux énergétiquement étendus dans la bande interdite du matériau. Ces niveaux, pourtant en faible quantité, sont extrêmement radiatifs et permettent de minimiser l'énergie des porteurs : une recombinaison électron-trou a lieu permettant d'observer le pic (a'). En augmentant la température, les porteurs acquièrent une énergie thermique qui permettra un dépiégeage de ces porteurs à partir de 50 K (figure 3.13) pour rejoindre les états

délocalisés du continuum laissant la place à des recombinaisons bande à bande, plus énergétiques. Ce passage vers des états délocalisés à haute température provoque un décalage énergétique vers le bleu. Il existe une température spécifique appelée $T_{\text{loc/deloc}}$ pour laquelle les deux régimes de recombinaison participent de manière égale au signal de photoluminescence. Lorsque la température continue d'augmenter ($T > 150$ K), la plupart des porteurs sont délocalisés et le signal de photoluminescence suit l'évolution de l'énergie de la bande interdite du matériau.

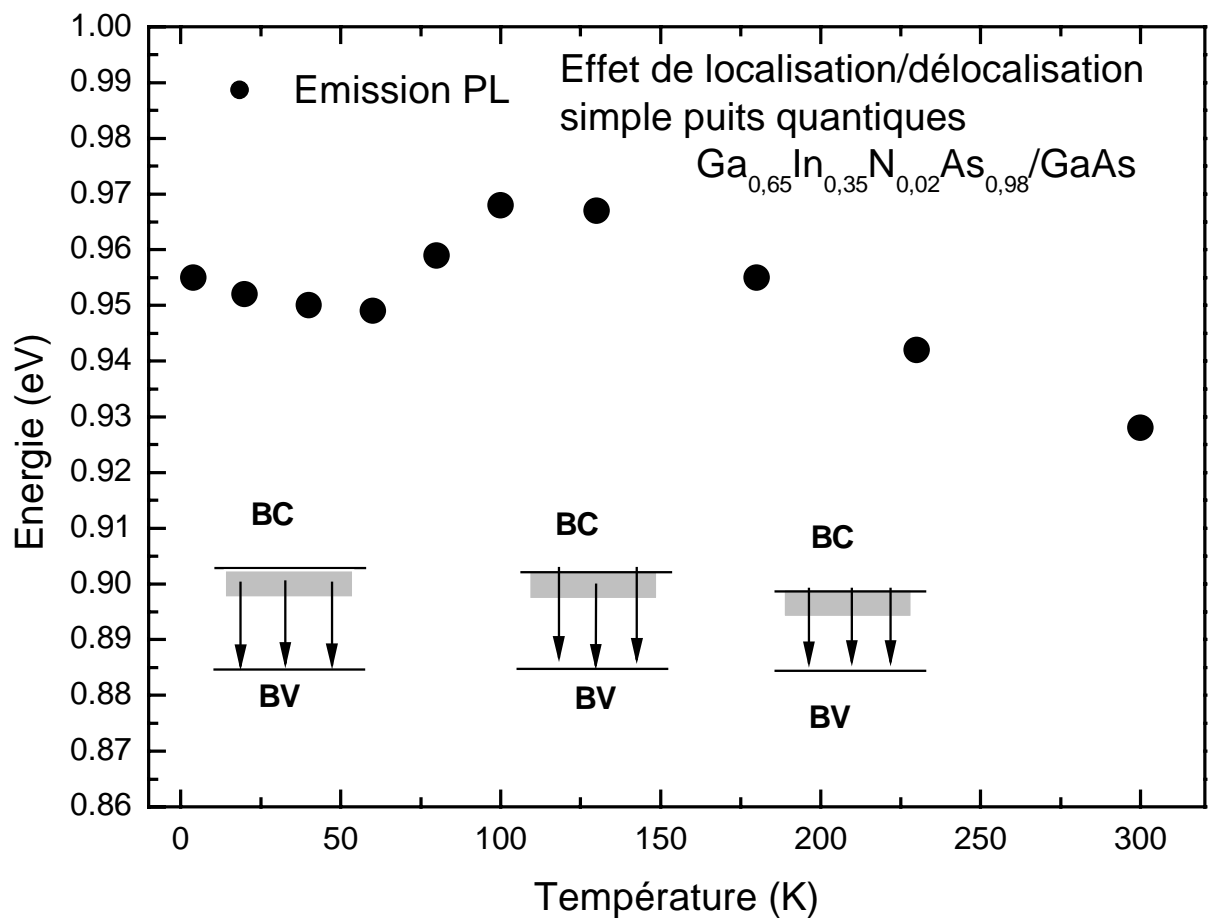


Figure 3.13: Schéma explicatif des recombinaison radiatives à différentes températures entraînant le phénomène de « S-inversé » observé sur le puits $\text{Ga}_{0.65}\text{In}_{0.35}\text{As}_{0.98}\text{N}_{0.02}/\text{GaAs}$ [54].

5.2 Identifications des transitions :

Les spectres d'AODT relatifs aux deux échantillons 1087 et 925 sont montrés sur la figure 3.14, où les transitions interbandes des puits quantiques sont indiquées.

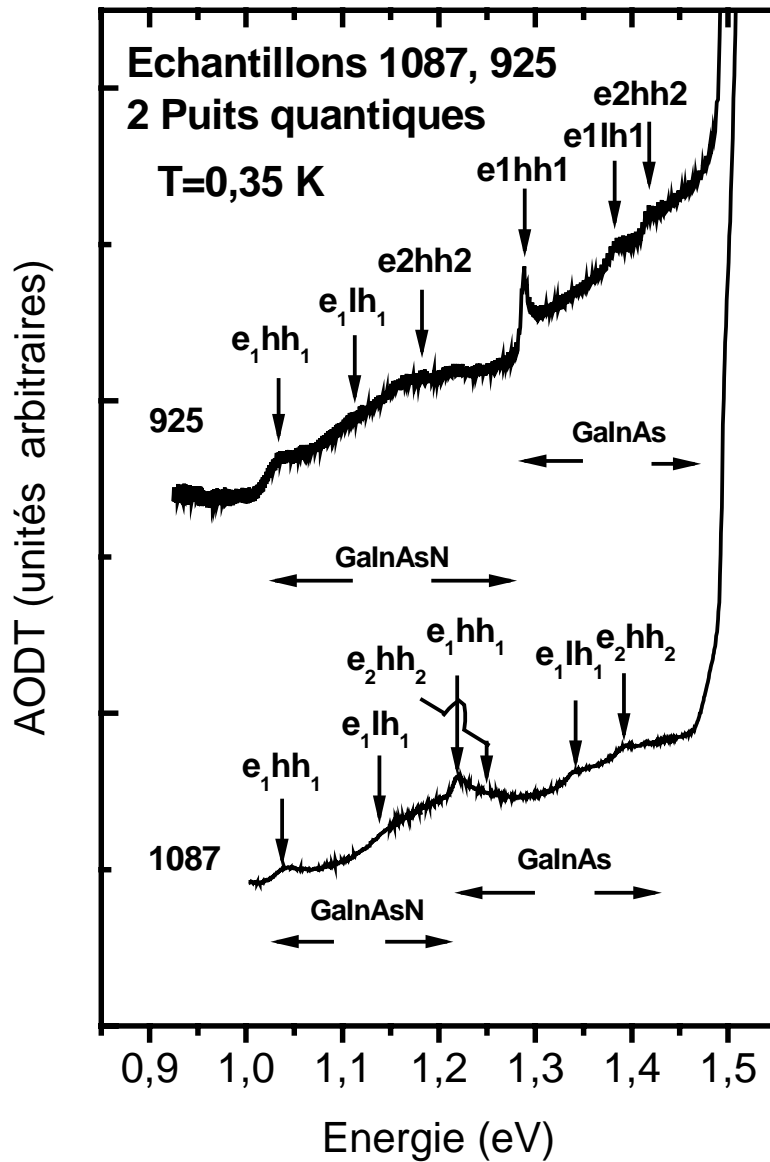


Figure 3.14: Absorption optique détectée thermiquement (AODT) des échantillons 1087 et 925 contenant chacun un puits GaInAsN/GaAs et un puits GaInAs/GaAs; les flèches indiquent les positions en énergie des transitions interbandes calculées par le modèle B.

Lorsque GaInAs est déposé sur GaAs, il subit une contrainte compressive; de plus une concentration assez élevée d'indium provoque un décalage de bande de valence non négligeable entre GaInAs et GaAs. Il s'agit d'une hétérostructure de type I, et la transition fondamentale est la recombinaison électron - trou lourd (e_1hh_1). Par ailleurs, aucune transition interdite ne pourrait être induite par un éventuel champ électrique car le substrat est orienté selon la direction (100). Deux transitions supplémentaires impliquant les états de trous légers (e_1lh_1) et le second état excité des trous lourds (e_2hh_2) sont clairement détectées sur l'enregistrement d'AODT du puits de GaInAs.

Puisque l'incorporation de l'azote n'affecte pas l'alignement de la bande de valence du système InGaAs/GaAs, la transition fondamentale du puits de GaInAsN restera donc la transition e_1hh_1 . Les autres transitions e_1lh_1 et e_2hh_2 ne sont pas bien marquées; cela est dû au fait que l'échantillon ne contient qu'un seul puits de GaInAsN et que le désordre inhomogène élargit les transitions excitoniques. Les flèches présentes dans les spectres de la figure 3.16 indiquent la position des énergies calculées par le modèle B.

Tout d'abord le calcul des énergies de confinement des porteurs est évalué, ensuite l'énergie de liaison des excitons est calculée à l'aide d'un calcul variationnel pour GaInAs [6]. En utilisant le modèle 3D décrit en annexe III, nous avons obtenu respectivement pour les énergies de liaisons associées aux transitions interbandes suivantes e_1hh_1 , e_1lh_1 , e_2hh_2 les valeurs de 8 meV, 6 meV, 5 meV. Ces valeurs seront gardées les mêmes dans le cas de GaInAsN. Finalement, nous avons pu déterminer les énergies des transitions excitoniques des différents puits étudiés.

L'ajustement des transitions interbandes calculées aux valeurs expérimentales nous conduit aux compositions d'indium et d'azote ainsi qu'à l'épaisseur des puits suivantes :

- $x=0,318$, $y=0,0135$ et $L=70\text{\AA}$, alors que les valeurs nominales étaient $x=0,3$, $y=0,015$ et $L=60\text{\AA}$ pour l'échantillon 1087.
- $x=0,235$, $y=0,0195$ et $L=87\text{\AA}$, alors que les valeurs nominales étaient $x=0,2$, $y=0,015-0,02$ et $L=90\text{\AA}$ pour l'échantillon 925.

On rappelle que l'énergie de localisation de l'azote est prise égale à 1,654 eV et que le potentiel de couplage C_{NM} vaut 2,7 eV.

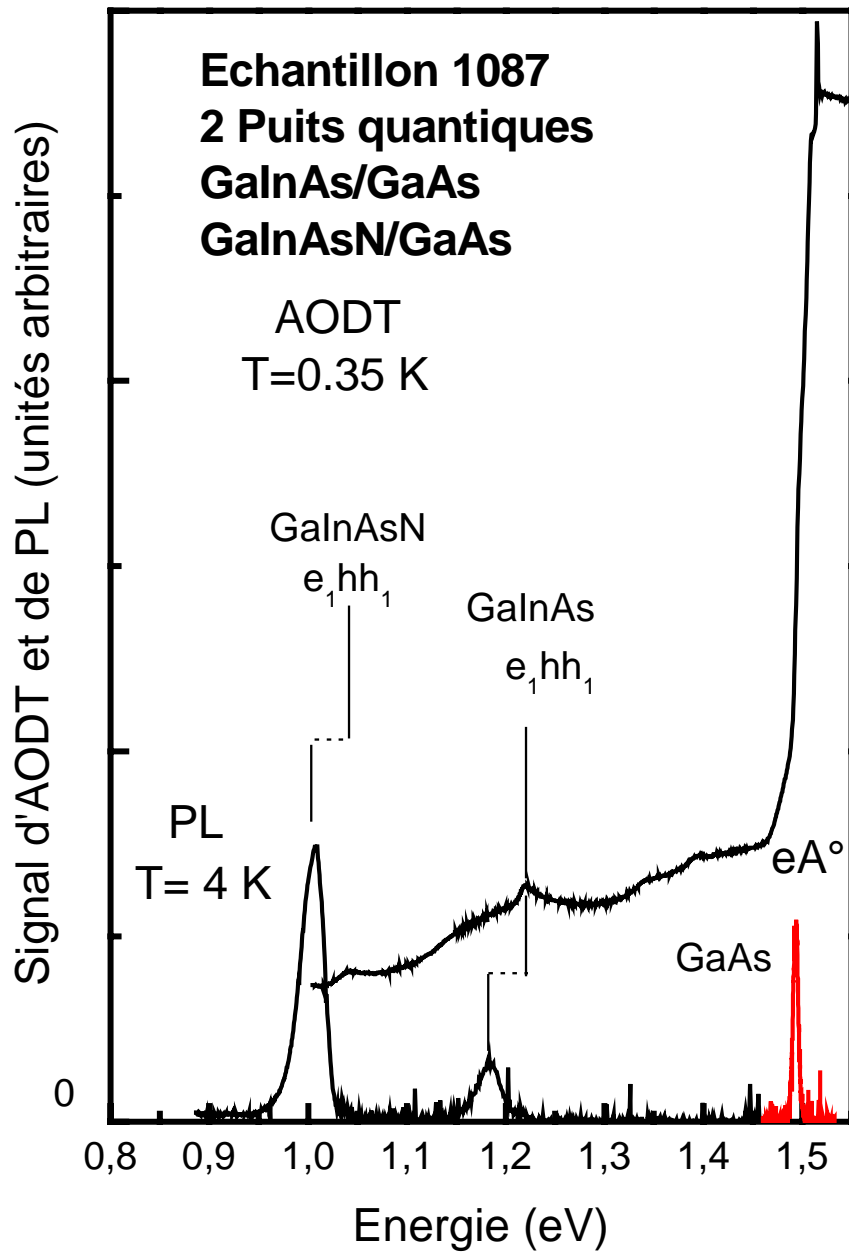


Figure 3.15: Spectres d'AODT et de PL enregistrés sur l'échantillon 1087 contenant deux puits quantiques GaInAs et GaInAsN, le décalage entre l'énergie d'AODT et l'énergie du pic de photoluminescence correspondant à la transition fondamentale est indiqué.

La figure 3.15 montre une comparaison entre les spectres d'absorption optique détectée thermiquement et de photoluminescence de l'échantillon 1087, elle révèle le positionnement du pic d'AODT de chaque puits, dans le côté haute énergie par rapport à l'émission de photoluminescence du puits. Cette dernière correspond à la recombinaison des excitons ou éventuellement des porteurs localisés dans des états à plus basse énergie. La différence entre émission de photoluminescence et AODT est quasi similaire dans les deux puits GaInAsN et GaInAs et vaut respectivement $36,3\text{ meV}$ et $35,7\text{ meV}$.

Les nitrures à faible bande interdite présentent un décalage spectral important entre émission et absorption. Cependant, ce décalage est important à basse température et inexistant à haute température. La densité d'états est beaucoup plus élevée pour les états délocalisés du continuum de la bande de conduction que pour les états localisés. Le spectre d'absorption reflète donc principalement la distribution des états délocalisés. En revanche, lorsque les paires électrons-trous sont absorbées à très basse température, elles se thermalisent, c'est-à-dire perdent très rapidement de l'énergie pour se retrouver sur les niveaux énergétiques les plus bas, c'est-à-dire localisés, pour s'y recombinaison par la suite.

Ainsi, à basse température, l'absorption fait intervenir principalement les états délocalisés et l'émission fait intervenir plutôt les états localisés.

Dans notre cas à $T = 4\text{ K}$, vient s'ajouter au décalage de Stokes, l'énergie nécessaire à l'ionisation d'impureté de type accepteur que nous avons pu observer dans les deux puits quantiques GaInAs/GaAs et GaInAsN/GaAs.

La figure 3.16 montre les spectres d'AODT et de PL réalisés sur l'échantillon 925 contenant un puits quantique GaInAs/GaAs et un puits GaInAsN/GaAs. L'information que nous pouvons tirer de cette figure est le décalage de Stokes (décalage en énergie entre l'absorption du matériau et la recombinaison des excitons ou porteurs localisés dans les états à basse énergie dans le puits quantique) qui est estimé à environ 10 meV . Encore une fois, l'absorption du puits de GaInAs nous sert à ajuster la composition en indium et l'épaisseur du puits que nous garderons constant dans la suite de nos calculs pour le puits de GaInAsN.

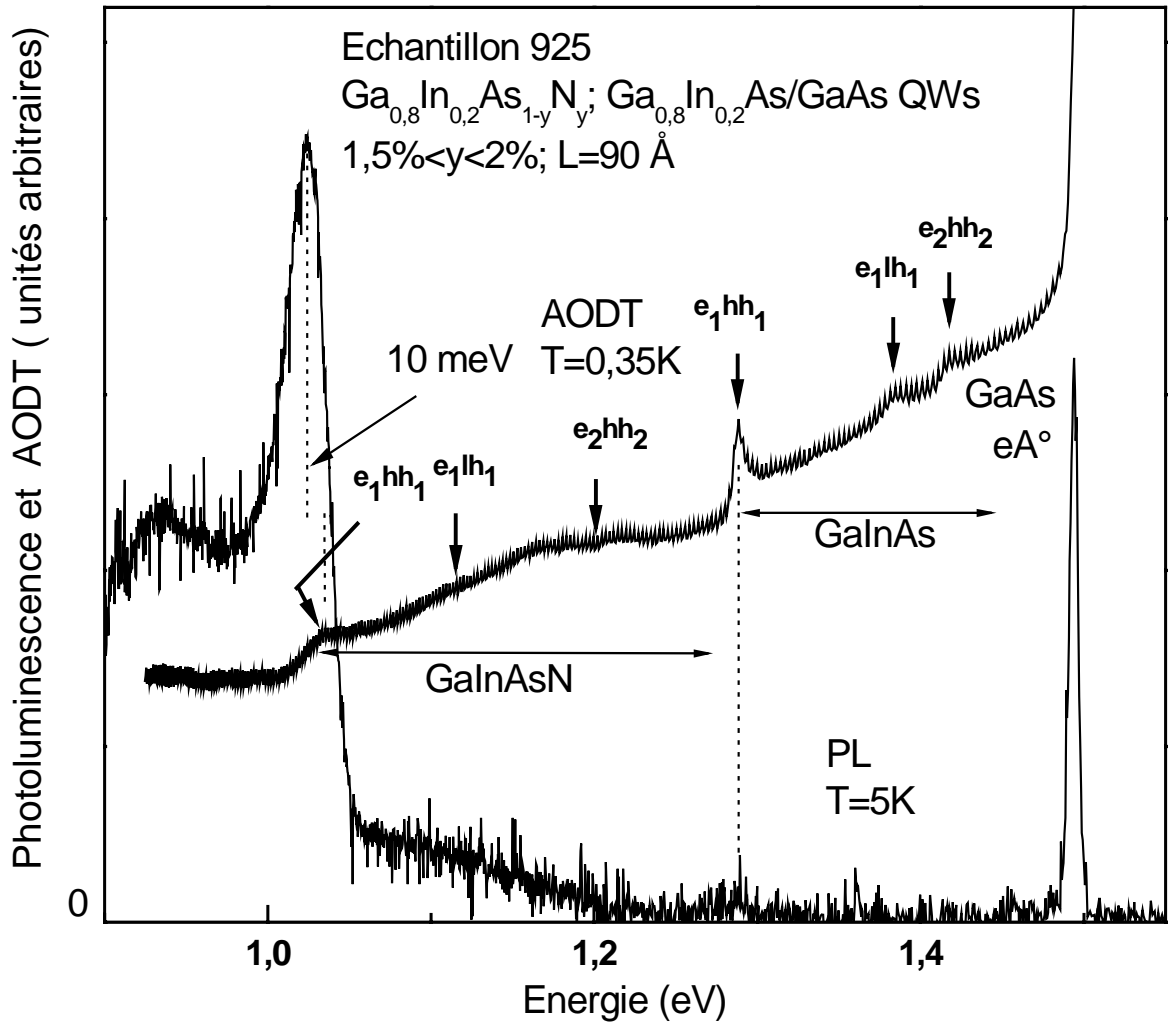


Figure 3.16: Spectres d'absorption optique détectée thermiquement (AODT) et de photoluminescence (PL) de l'échantillon 925. Le décalage de Stokes est de l'ordre de 10 meV pour le puits de GaInAsN. Les flèches indiquent les positions en énergie des différentes transitions inter bandes calculées par le modèle B dans les deux puits quantiques.

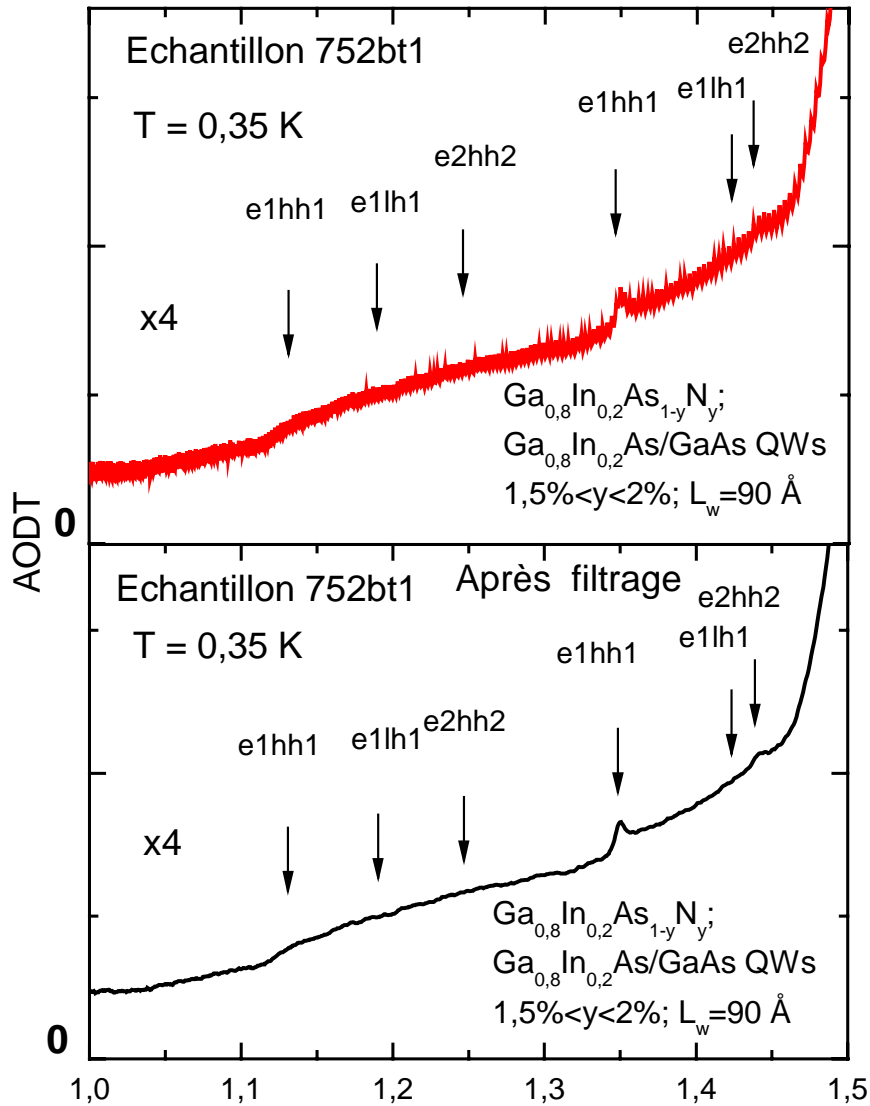


Figure 3.17: Spectre d'AODT enregistré sur l'échantillon 752bt1 contenant deux puits quantiques GaInAsN/GaAs et GaInAs/GaAs, les flèches indiquent les positions en énergie des transitions calculées par le modèle B.

Sur la figure 3.17 nous disposons d'un spectre d'AODT comportant un bruit d'origine électronique et un filtrage adapté permet d'extraire le signal et de déduire les énergies des transitions.

Comme pour les échantillons précédents, le puits de GaInAs de référence a été d'une grande utilité car il nous a permis de fixer la composition d'indium et l'épaisseur du puits.

Pour le puits de GaInAsN la composition d'azote reste le seul paramètre ajustable, le potentiel de couplage étant toujours fixé à 2,7 eV.

Des calculs dans le cadre du modèle B ont été effectués afin de déterminer les compositions en indium et en azote ainsi que l'épaisseur des puits contenus dans l'échantillon 752bt1.

5.3 Bilan sur les échantillons du LAAS :

Echantillon	Transitions Interbandes	Energie du pic d'AODT (eV)	Résultat du calcul (eV)	Qc	x (valeur nominale)	y (valeur nominale)	L(Å) (valeur nominale)
GaInAsN 1087	e ₁ hh ₁	1.049± 1	1.048	0.776	0.318 (0.3)	0.0135 (0.015)	70 (70)
	e ₁ lh ₁	-----	1.152				
	e ₂ hh ₂	-----	1.249				
	e ₁ hh ₁	1.228± 1	1.229	0.64	0.318 (0.3)		70 (70)
	e ₁ lh ₁	1.345± 2	1.341				
	e ₂ hh ₂	1.399± 2	1.403				
GaInAsN 925	e ₁ hh ₁	1.042± 1	1.041	0.836	0.235 (0.2)	0.0195 (0.015-0.02)	87 (90)
	e ₁ lh ₁	-----	1.115				
	e ₂ hh ₂	-----	1.196				
	e ₁ hh ₁	1.297± 1	1.297	0.64	0.235 (0.2)		87 (90)
	e ₁ lh ₁	1.389 ± 1	1.384				
	e ₂ hh ₂	1.423 ± 2	1.418				
GaInAsN 752bt1	e ₁ hh ₁	1.138 ± 2	1.139	0.842	0.175 (0.2)	0.0155 (0.015-0.02)	96 (90)
	e ₁ lh ₁	-----	1.195				
	e ₂ hh ₂	-----	1.250				
	e ₁ hh ₁	1.357 ± 2	1.356	0.64	0.175 (0.2)		96 (90)
	e ₁ lh ₁	1.423 ± 2	1.423				
	e ₂ hh ₂	1.445 ± 2	1.449				

Tableau 3.6: Tableau récapitulatif des positions en énergie des transitions interbandes expérimentales et calculées par le modèle B.

Dans le tableau 3.6 sont récapitulés les valeurs issues de l'ajustement des spectres (énergies des transitions, composition d'indium x et d'azote y et épaisseur du puits L) ainsi que les valeurs nominales fournies par l'équipe de croissance concernant les échantillons 1087, 925 et 752bt1.

L'observation du tableau 3.6 permet de conclure à un accord très satisfaisant entre les énergies des transitions interbandes expérimentales et calculées, d'autant plus que les valeurs des compositions en indium et azote ainsi que les épaisseurs des puits obtenues après ajustement ne sont pas trop écartées par rapport aux valeurs nominales.

Ces échantillons nous ont donc permis de valider notre procédure de calcul dénommée modèle B.

Les valeurs du décalage des bandes de conduction contraint Q_c GaInAsN/GaAs et GaInAs/GaAs ont été calculées; nous constatons une augmentation de ce paramètre avec l'incorporation de l'azote qui est essentiellement due à la réduction de la bande interdite suite au couplage entre le niveau localisé d'azote et les états étendus de la bande de conduction.

Les expériences d'AODT ont permis d'observer la transition fondamentale e_1hh_1 dans les puits quantiques GaInAsN et par la suite de valider la procédure de calcul des énergies des transitions. La photoluminescence en température, quant à elle, a mis en évidence des niveaux associés à des impuretés, principalement attribués à des accepteurs.

6 Etudes spectroscopiques de simples puits quantiques du CRHEA:

6.1 Résultats expérimentaux :

- **Photoluminescence à basse température :**

Des expériences de photoluminescence ont été effectuées sur les échantillons recuits et non recuits. Sur la figure suivante est montré l'effet du recuit sur un puits de GaInAsN/GaAs, présent dans les échantillons S571R et S571.

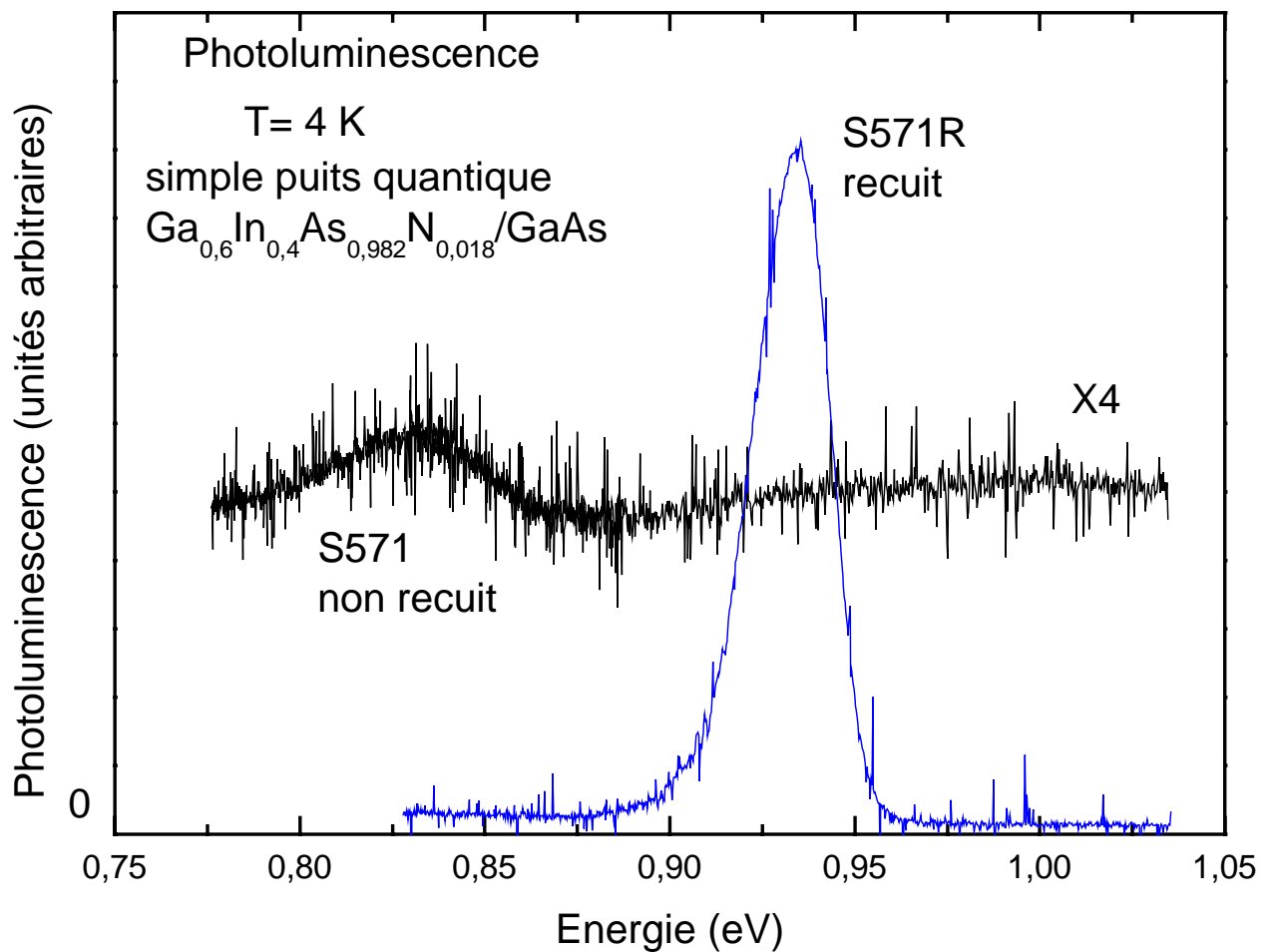


Figure 3.18: Effet du recuit sur le spectre de photoluminescence de l'échantillon S571 contenant un simple puits quantique $Ga_{0,6}In_{0,4}As_{0,982}N_{0,018}/GaAs$.

La figure 3.18 permet de constater une amélioration des propriétés optiques car le spectre de photoluminescence de l'échantillon S571R (recuit) est nettement plus intense; cette amélioration du signal a été l'objet de plusieurs recherches et a été démontrée par de nombreux auteurs [55,56].

- **Absorption optique détectée thermiquement :**

Pour les échantillons recuits, le signal de photoluminescence est amélioré lorsque la concentration d'azote augmente, la figure 3.19 illustre assez bien cette observation.

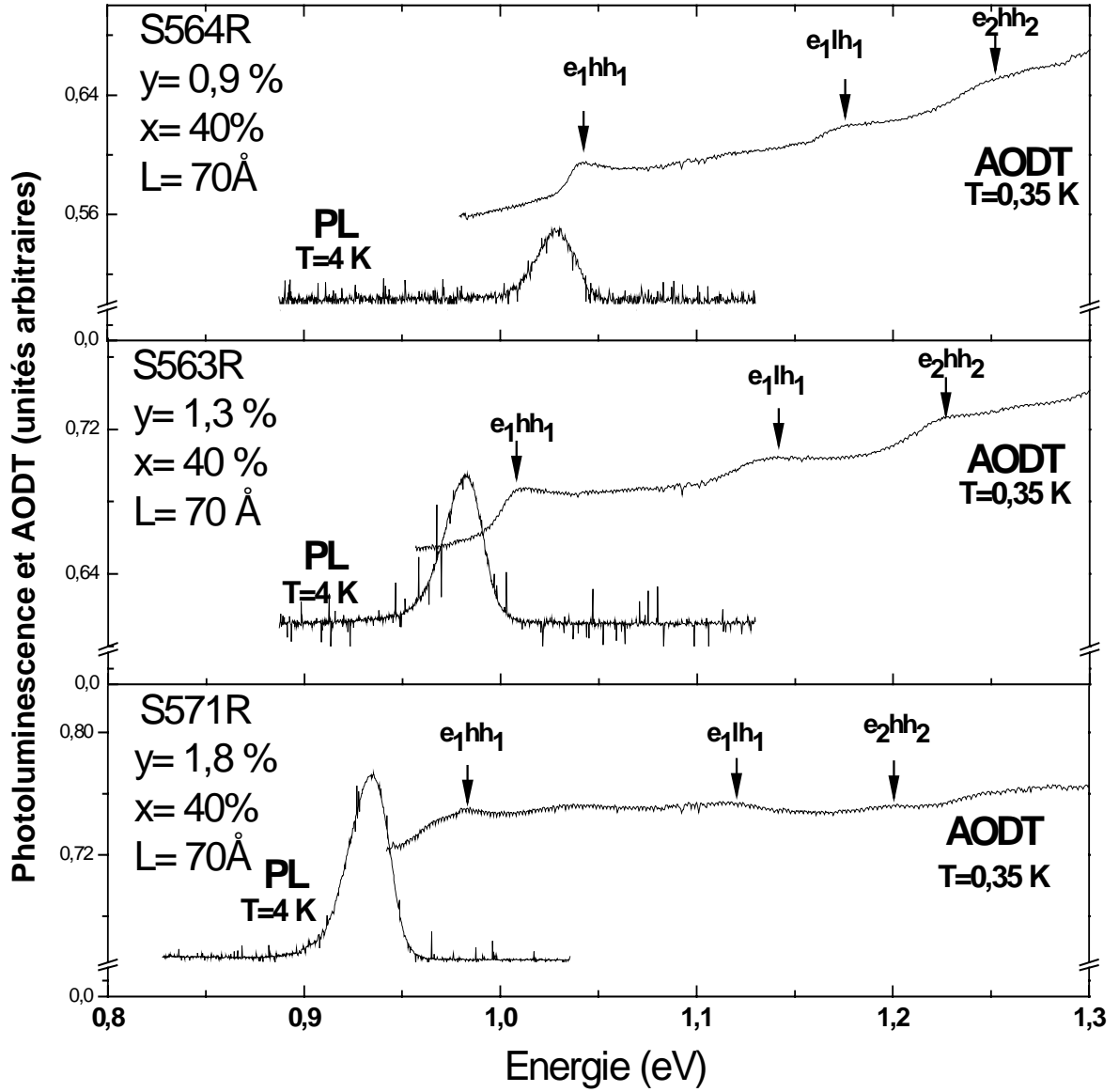


Figure 3.19: Spectres d'AODT à $T=0,35$ K et de photoluminescence à $T=4$ K dans la gamme d'énergie correspondant à l'absorption de simples puits quantiques recuits

$$Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}N_y/GaAs.$$

Le spectre de photoluminescence de l'échantillon S571R (concentration d'azote 1,8%) est plus intense que celui du S563R (concentration d'azote 1,3%) qui a son tour l'est un peu plus que celui du S564R (concentration d'azote 0,9%).

La figure 3.19 montre les spectres d'AODT et de photoluminescence obtenus sur les simples puits quantiques recuits; les énergies des transitions représentées par des flèches ont été ajustées en utilisant le modèle B. Rappelons qu'à cause d'un dopage non intentionnel des barrières, ces dernières ne sont donc plus symétriques; la structure du puits quantique devient donc la suivante : GaAs/GaInAsN/GaAs:N. Nous avons donc pris en considération dans nos calculs et ajustement des transitions cette nouvelle configuration.

Nous avons gardé les compositions et les épaisseurs nominales, seul le potentiel de couplage est considéré comme paramètre ajustable. Les transitions e_1hh_1 sont bien reproduites par le calcul. Les transitions e_1lh_1 et e_2hh_2 sont peu visibles sur nos spectres expérimentaux mais sur les échantillons à multipuits quantiques étudiés au chapitre 4, ces transitions apparaissent plus clairement sur les spectres expérimentaux et se situent bien aux énergies prévues par le modèle. C'est pourquoi, nous avons indiqué par des flèches les positions calculées des transitions e_1lh_1 et e_2hh_2 .

On observe un décalage du pic correspondant à la transition interbande fondamentale (e_1hh_1) vers les basses énergies lorsque la concentration en azote augmente. On peut remarquer aussi que l'écart entre photoluminescence et AODT (décalage de Stokes) augmente avec la composition d'azote : de 14 meV pour le S564R en passant par 27 meV pour S563R jusqu'à 47 meV pour S571R. Nous savons que plus les porteurs sont localisés plus le décalage de Stokes augmente, cette localisation peut éventuellement révéler la présence d'impuretés. Malheureusement, l'étude de photoluminescence en fonction de la température n'a pas été possible à cause d'un affaiblissement du signal de photoluminescence à partir de 50 K.

La figure 3.20 ci-après regroupe aussi les spectres d'AODT à $T = 0,35$ K et de photoluminescence à $T = 4$ K effectuées sur les simples puits quantiques GaInAsN/GaAs non recuits. On constate que plus la concentration d'azote augmente plus l'intensité de l'absorption et de luminescence se dégrade, les transitions excitoniques deviennent difficilement détectables.

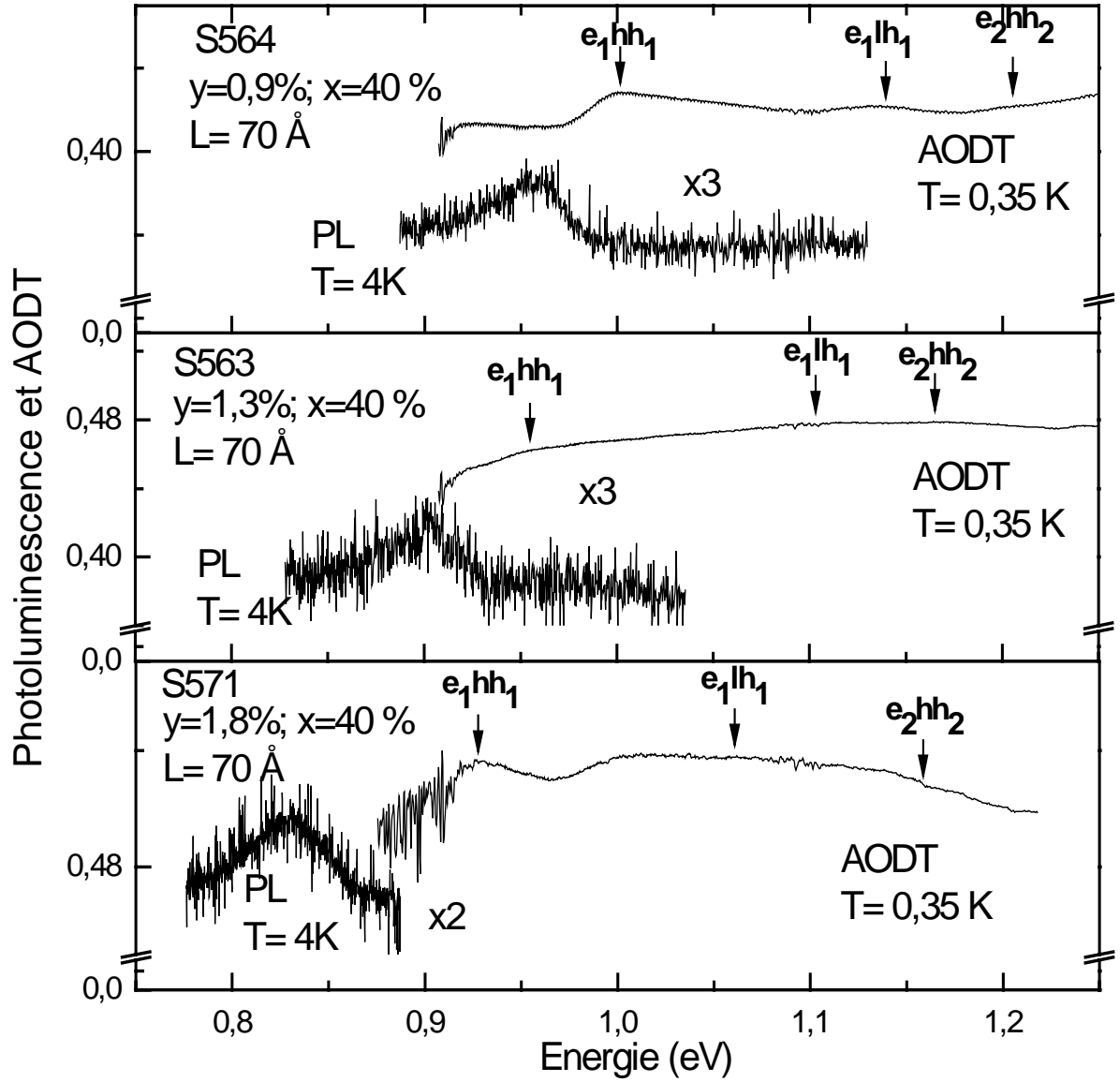


Figure 3.20: Spectres d'AODT à $T=0.35$ K et de photoluminescence à $T=4$ K dans la gamme d'énergie correspondant à l'absorption des simples puits quantiques non recuits GaInAsN/GaAs.

6.2 Effet du dopage non intentionnel de la barrière par l'azote :

Sur la figure 3.21 sont regroupés les spectres d'AODT enregistrés au voisinage de l'absorption excitonique de GaAs sur les simples puits quantiques GaInAsN/GaAs recuits et non recuits.

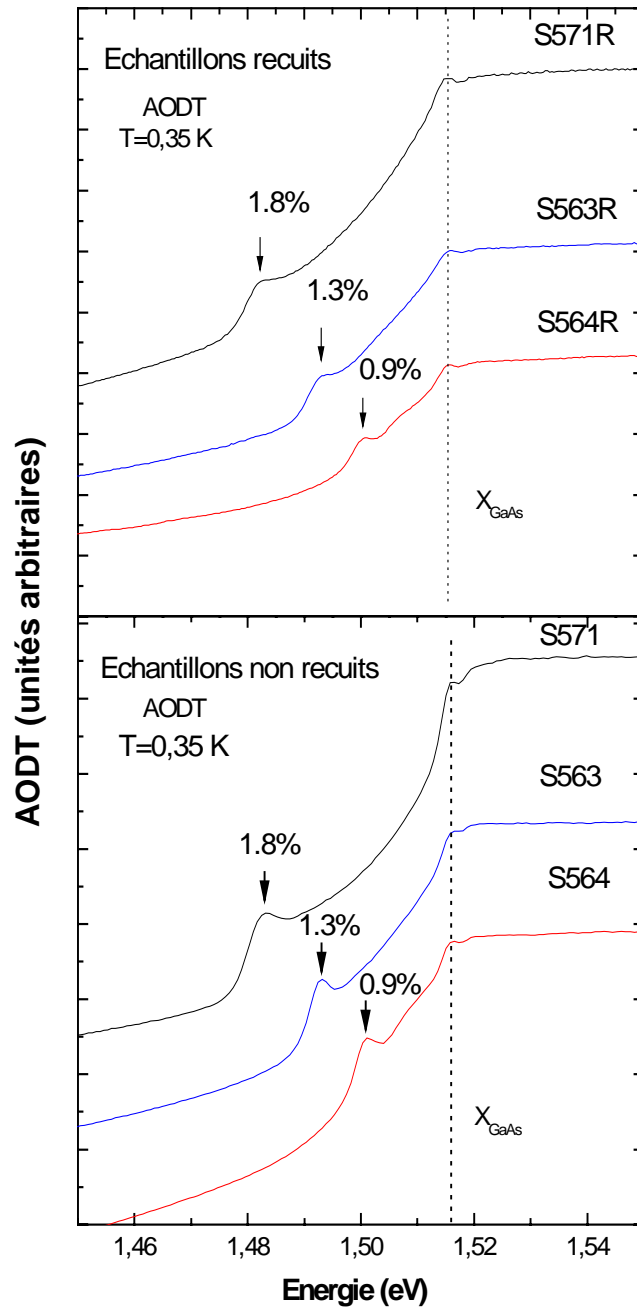


Figure 3.21: Spectres d'AODT au voisinage de l'absorption excitonique de GaAs indiquant la présence d'un pic supplémentaire associé à la barrière GaAs :N dans les échantillons à simple puits quantiques recuits et non recuits.

La principale observation issue de la figure 3.21 est : la présence d'un pic supplémentaire dans le spectre d'AODT situé juste à basse énergie de l'absorption proche de GaAs. Nous rappelons qu'une petite quantité à peu près égale à 5% de la composition en

azote visée est incorporée dans la barrière supérieure de GaAs, rendant la configuration de l'hétérostructure asymétrique.

Nous observons aussi que la position en énergie de ces pics supplémentaires varie avec la concentration en azote, ce qui est tout à fait prévisible; ensuite nous constatons que ce pic n'est pas du tout affecté par l'effet de recuit post-croissance, du fait que nous n'avons pas pu détecter un décalage vers le bleu. Ceci laisse penser que la petite quantité introduite dans GaAs serait bien incorporée et qu'il y aurait donc une absence de sites interstitiels, principaux responsables du décalage vers le bleu de l'énergie après recuit.

Nous avons calculé la position en énergie de ces pics supplémentaires en utilisant le formalisme k.p à 10 bandes (modèle B). la valeur du potentiel de couplage C_{NM} dans le cas d'une couche de GaAs:N est prise égale à 2,7 eV [23,57], la composition en azote est fixée à 5% de la composition nominale en azote dans le puits.

Les résultats de ce calcul sont récapitulés dans le tableau 3.7.

Echantillon	Position en énergie du pic de GaAs :N (meV)	Résultat du calcul de l'énergie Du pic du GaAs :N (meV)
S564R-S564 (y=0,045%)	1500±1	1498
S563R-S563 (y=0,065%)	1493±1	1492
S571R-S571 (y=0,09%)	1483±1	1480

Tableau 3.7: Les positions en énergie du pic correspondant au GaAs:N expérimentales et calculées par le biais du modèle à 10 bandes avec un C_{NM} égal à 2,7 eV [23].

6.3 Bilan sur les simples puits quantiques du CRHEA :

Les résultats expérimentaux ainsi que les calculs issus du modèle B relatifs aux six échantillons sont récapitulés dans le tableau 3.8.

Echantillon	Transitions	Energie du pic d'AODT (eV)	Résultat du calcul (eV)	Qc	C _{NM} (eV)	m _e (m ₀)
x=40%;y=0,9% S564R L=70 Å	e₁hh₁	1.048±2	1.051	0.712	2.4	0.0632
	e₁lh₁	1.183±3	1.185			
	e₂hh₂	1.263±3	1.269			
x=40%;y=0,9% S564 L=70 Å	e₁hh₁	1.009±1	1.011	0.73	2.95	0.0635
	e₁lh₁	1.142±3	1.142			
	e₂hh₂	-----	1.232			
x=40%;y=1,3% S563R L=70 Å	e₁hh₁	1.018±2	1.019	0.732	2.35	0.0631
	e₁lh₁	1.148±3	1.151			
	e₂hh₂	1.237±3	1.243			
x=40%;y=1,3% S563 L=70 Å	e₁hh₁	0.972±5	0.978	0.75	2.8	0.063
	e₁lh₁	-----	1.111			
	e₂hh₂	-----	1.206			
x=40%;y=1,8% S571R L=70 Å	e₁hh₁	0.989±3	0.992	0.749	2.25	0.0625
	e₁lh₁	1.120±3	1.122			
	e₂hh₂	1.207±3	1.207			
x=40%;y=1,8% S571 L=70 Å	e₁hh₁	0.935±5	0.936	0.756	2.75	0.0617
	e₁lh₁	-----	1.065			
	e₂hh₂	-----	1.171			

Tableau 3.8: Tableau récapitulatif des résultats du calcul des énergies de transitions interbandes confrontés aux transitions expérimentales.

La prise en compte du phénomène de recuit dans l'ajustement des spectres via la modification du potentiel de couplage C_{NM} a permis aussi d'obtenir un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales des énergies de transitions interbandes.

La figure 3.22 récapitule les données figurant dans le tableau 3.8 pour les échantillons recuits. Une diminution attendue des énergies de ces transitions avec l'augmentation de la

composition en azote est observée. Cet effet est attribué à l'interaction du niveau localisé d'azote avec les états étendus de la bande de conduction du GaInAs.

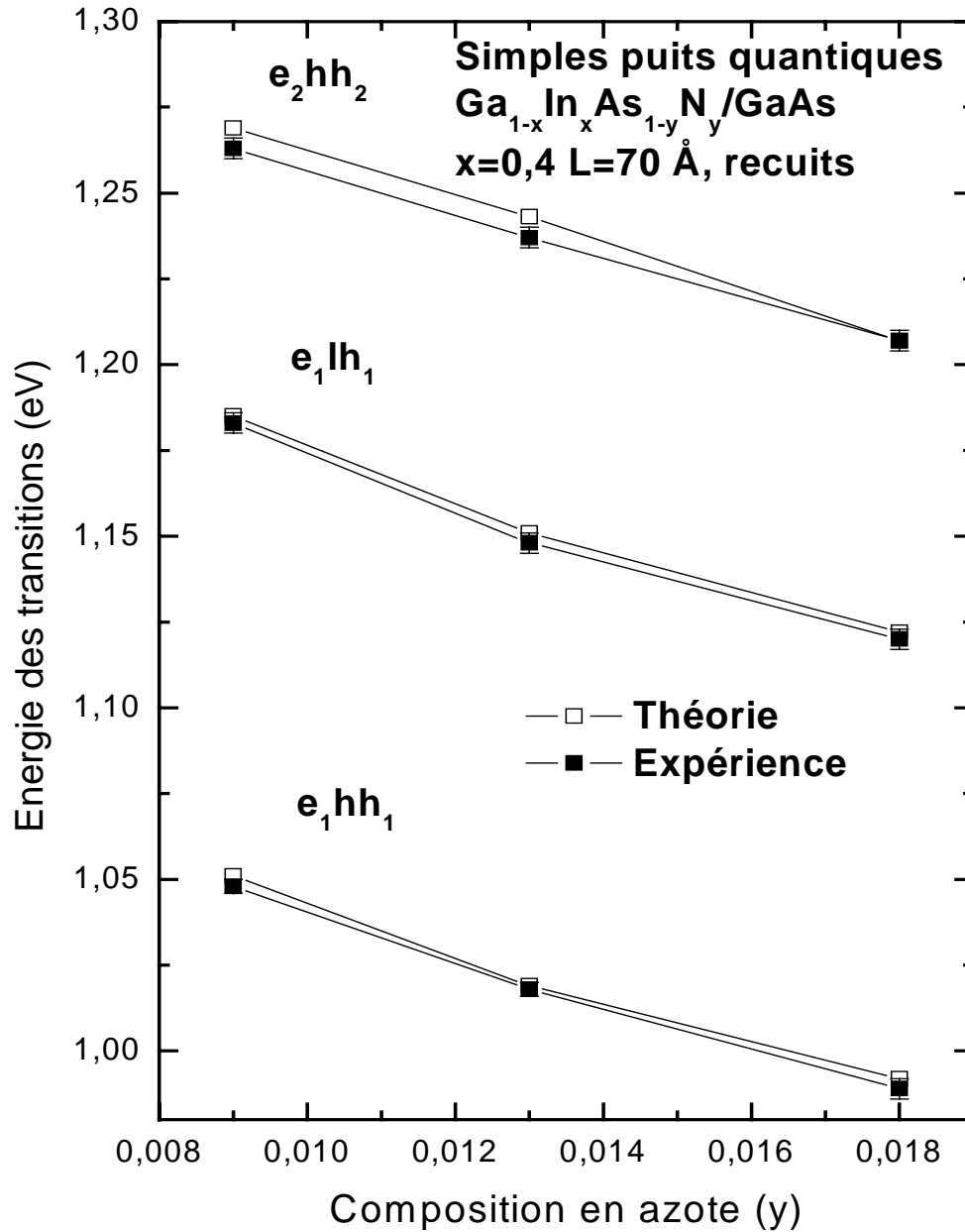


Figure 3.22: Evolution des énergies des transitions excitoniques calculées et expérimentales en fonction de la concentration en azote pour trois simples puits quantiques GaInAsN/GaAs recuits.

Comme on pouvait s'y attendre, l'augmentation de la concentration en azote améliore le confinement des électrons et les valeurs du Q_c augmentent en conséquence. La diminution de Q_c avec le recuit est la cause du décalage vers le bleu observé des transitions excitoniques. Les différentes valeurs du potentiel de couplage seront discutées dans la partie suivante.

Par ailleurs, nous constatons aussi une légère diminution de la masse effective des électrons (m_e) lorsque la concentration d'azote augmente. Cette diminution est un peu plus prononcée pour l'échantillon contenant la plus forte concentration d'azote (S571R); cet effet est attribué à la réduction de la contrainte compressive induite par l'ajout d'atomes d'azote.

. L'introduction de l'azote dans GaInAs, entraîne une réduction drastique de sa bande interdite, ce qui est favorable pour la recherche des longueurs d'ondes visées à savoir 1,3 μm et 1,55 μm [1,58,59]. D'un autre côté, l'azote est aussi responsable de la dégradation des propriétés optiques du GaInAsN. Malheureusement le recuit qui améliore les propriétés optiques du GaInAsN provoque un décalage vers le bleu de l'émission de photoluminescence ce qui s'oppose au but d'atteindre de grandes longueurs d'ondes. L'amélioration des propriétés optiques tout en réduisant le décalage vers le bleu engendré par le recuit, passe par une bonne maîtrise des conditions de croissance et du recuit post-croissance [2] .

Il est donc important de comprendre le mécanisme du recuit et son effet sur l'environnement de l'azote. Voici quelques interprétations à ce sujet : Les résultats théoriques de Kent et coll [38] indiquent que l'introduction de l'azote dans GaAs entraîne la formation d'un certain nombre de clusters d'azote. Ces derniers sont à l'origine des états au voisinage de la bande de conduction qui sont responsables de la localisation des porteurs. Lorsqu'une concentration d'indium est ajoutée pour former un alliage GaInAsN, Kim et coll prédisent la formation d'une distribution statistique de clusters N-In_j-Ga_{4-j} (j=1 à 4) [60]. De nombreuses expériences ont montré un changement d'environnement de l'azote après recuit [34]. Au départ de la croissance, une faible température de croissance limite la formation de clusters et entraîne une distribution riche en liaisons Ga-N. Un recuit post-croissance fournit une énergie suffisante pour réarranger les atomes en minimisant les contraintes et ainsi conduit à la formation d'une nouvelle distribution de clusters riche en In dominée par des liaisons In-N.

6.4 Conclusions expérimentales:

La particularité des échantillons GaInAsN étudiés réside dans le fait que la concentration en indium est assez élevée $x=0,4$. Dans ce domaine de concentration, les valeurs des paramètres utilisés pour décrire ce système restent encore assez controversées,

c'est particulièrement vrai pour le potentiel de couplage C_{NM} . Pour GaAsN et GaInAsN (pour des concentrations d'indium jusqu'à 0,3) plusieurs résultats expérimentaux semblent s'accorder sur une valeur du $C_{NM} = 2,7 \text{ eV}$ [21,57]. Cependant, des résultats contradictoires se manifestent lorsqu'on passe à des compositions supérieures en indium. Certains auteurs [61] rapportent une augmentation du C_{NM} avec l'augmentation de la fraction molaire d'indium, d'autres auteurs [34] proposent une diminution de ce paramètre avec la concentration d'indium.

Nous avons considéré dans nos calculs le potentiel de couplage C_{NM} comme un paramètre ajustable, cela nous a permis d'être en accord avec les transitions interbandes expérimentales sans avoir à modifier les compositions nominales des échantillons. Nous avons obtenu des valeurs de C_{NM} différentes selon le recuit et la composition en azote.

La question qui se pose est la suivante : comment évolue l'environnement de l'azote avec le recuit? et quel est l'incidence sur le potentiel de couplage ?

Duboz a proposé la formule analytique suivante pour décrire le potentiel de couplage de l'azote dans $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ dans un premier temps sans recuit [62]:

$$C_{NM} = V_{Ga}(1-x) + V_{In}x \quad (3.7)$$

où V_{Ga} est le potentiel de couplage dans GaAsN qui vaut $V_{Ga} = 2,4 \text{ eV}$ et V_{In} est le potentiel de couplage dans InAsN égal à $V_{In} = 1,75 \text{ eV}$.

Un atome d'azote est entouré par quatre plus proches voisins, la répartition des atomes d'indium et gallium autour de l'azote est supposée statistique, un atome d'azote a pour plus proches voisins $i = 4x$ atomes d'indium et $4(1-x)$ atomes de gallium.

Après un recuit post-croissance, un mouvement atomique limité permet à un atome d'indium de venir en plus se placer au voisinage des atomes d'azote. Afin de rendre compte de cette nouvelle configuration il faudra remplacer i par $i+1$ et dans la formule (3.7) x par $x+0,25$ dans l'expression du C_{NM} . Ceci entraîne donc une diminution du potentiel de couplage avec le recuit. Même si ces conclusions sont valables pour du matériau massif, elles doivent être nuancées en ce qui concerne les puits quantiques.

Sur la figure 3.23, nous observons effectivement une nette diminution de C_{NM} avec le recuit post-croissance.

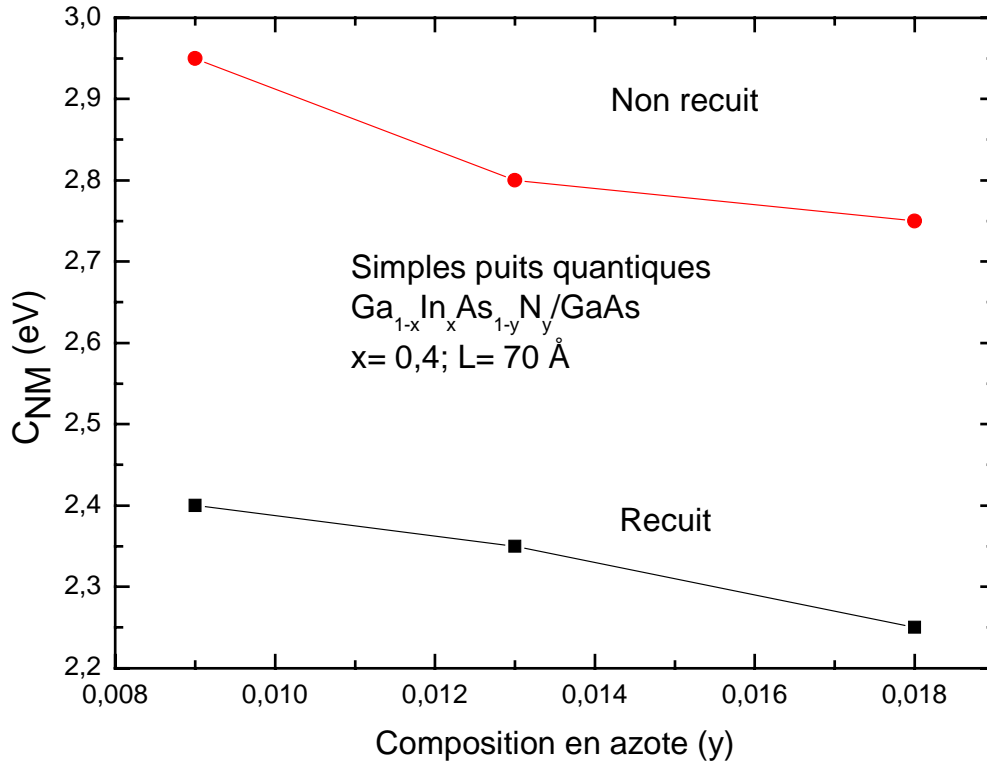


Figure 3.23: Variation du potentiel de couplage C_{NM} en fonction de la concentration en azote déduite de l'ajustement des transitions interbandes issues des spectres d'AODT.

L'évolution des valeurs du potentiel de couplage en fonction de la composition en azote et du recuit présente une tendance similaire à celle obtenue par la loi analytique proposée par Duboz [62].

7 Masses effectives des porteurs et décalage de la bande de conduction :

Pour rendre compte des résultats expérimentaux que nous venons de présenter, nous utilisons le formalisme k.p à 10 bandes en utilisant l'hamiltonien décrit par Choulis et coll [33]. D'une façon générale, ce formalisme permet une description satisfaisante des résultats expérimentaux issus de la spectroscopie optique sur les puits quantiques GaInAsN/GaAs.

Notre objectif est d'aboutir à une description de la dispersion des bandes de conduction et de valence dans la direction z , la plus correcte possible. Pour cela, on considère les termes en k^2 obtenus au deuxième ordre en perturbation, qui décrivent le couplage entre le niveau de l'azote localisé, la bande de conduction et de valence de GaInAs/GaAs.

La matrice décrivant le couplage induit par l'azote est une matrice 10×10 dégénérée en tenant compte du couplage trous légers- spin orbite. Pour tenir compte de l'effet de l'azote, un calcul numérique s'impose. Afin de simplifier le calcul, nous nous placerons dans le cas où la concentration d'azote est nulle (cas de GaInAs), nous retrouvons ainsi la matrice $k.p$ 4×4 suivante :

$$M = \begin{pmatrix} E_{M_0} + s_c k^2 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} P_0 k & \sqrt{\frac{1}{3}} P_0 k \\ 0 & E_{v_0} + (\gamma_1 - 2\gamma_2) k^2 - \varepsilon_u & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} P_0 k & 0 & E_{v_0} + (\gamma_1 + 2\gamma_2) k^2 + \varepsilon_u & 2\sqrt{2}\gamma_2 k^2 - \sqrt{2}\varepsilon_u \\ \sqrt{\frac{1}{3}} P_0 k & 0 & 2\sqrt{2}\gamma_2 k^2 - \sqrt{2}\varepsilon_u & E_{v_0} - \Delta_0 + \gamma_1 k^2 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

E_{M_0} et E_{v_0} sont respectivement les énergies de la bande de conduction et de valence de GaInAs qui tiennent compte de la composante hydrostatique $a_{ctr}\varepsilon$ et $a_{vtr}\varepsilon$.

Pour simplifier la lecture : s_c , γ_1 et γ_2 sont en unité de $\frac{\hbar^2}{2m_0}$

Du moment qu'il n'existe pas de couplage des trous lourds avec la bande de conduction ni celle des trous légers encore moins avec celle du spin orbite, la matrice 4×4 se réduit donc à une matrice 3×3 :

$$M = \begin{pmatrix} E_{M_0} + s_c k^2 & \sqrt{\frac{2}{3}} P_0 k & \sqrt{\frac{1}{3}} P_0 k \\ 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} P_0 k & E_{v_0} + (\gamma_1 + 2\gamma_2) k^2 + \varepsilon_u & 2\sqrt{2}\gamma_2 k^2 - \sqrt{2}\varepsilon_u \\ \sqrt{\frac{1}{3}} P_0 k & 2\sqrt{2}\gamma_2 k^2 - \sqrt{2}\varepsilon_u & E_{v_0} - \Delta_0 + \gamma_1 k^2 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Afin d'obtenir une forme analytique de la masse effective des électrons et trous légers, nous allons procéder à la détermination approchée des valeurs propres de la matrice M ; pour cela certaines approximations seront nécessaires.

7.1 Détermination de la masse effective des électrons :

Afin d'alléger les calculs, on pose $E = E_{M0} + \frac{1}{m_e} k^2$ avec $\frac{1}{m_e}$ en unité de $\frac{\hbar^2}{2m_0}$.

Nous négligerons le terme en k^2 devant les termes constants non nuls, ainsi les éléments suivants peuvent se mettre sous les forme suivantes:

$$\begin{aligned} (M(2,2) - EI) &\simeq E_{v0} + \varepsilon_u - E_{M0} \\ (M(2,3) - EI) &\simeq M(3,2) \simeq -\sqrt{2}\varepsilon_u \\ (M(3,3) - EI) &\simeq E_{v0} - \Delta_0 - E_{M0} \end{aligned}$$

La valeur propre correspondant à l'énergie de la bande de conduction est obtenue par la résolution de l'équation suivante :

$$\begin{aligned} (E_{M0} + s_c k^2 - E)[(E_{v0} + \varepsilon_u - E_{M0})(E_{v0} - \Delta_0 - E_{M0}) - 2\varepsilon_u^2] - \sqrt{\frac{2}{3}}P_0 k [\sqrt{\frac{2}{3}}P_0 k (E_{v0} - \Delta_0 - E_{M0}) \\ + \sqrt{2}\varepsilon_u \sqrt{\frac{1}{3}}P_0 k] + \sqrt{\frac{1}{3}}P_0 k [\sqrt{\frac{2}{3}}P_0 k (-\sqrt{2}\varepsilon_u) - \sqrt{\frac{1}{3}}P_0 k (E_{v0} + \varepsilon_u - E_{M0})] = 0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

ou encore :

$$\begin{aligned} (E_{M0} + s_c k^2 - E)[(E_{v0} + \varepsilon_u - E_{M0})(E_{v0} - \Delta_0 - E_{M0}) - 2\varepsilon_u^2] = \frac{P_0^2 k^2}{3} [2(E_{v0} - \Delta_0 - E_{M0}) + 4\varepsilon_u \\ + (E_{v0} + \varepsilon_u - E_{M0})] \end{aligned}$$

En multipliant par $\frac{2m_0}{\hbar^2}$ les deux termes de l'équation, nous exprimons la valeur de la masse effective des électrons en unité de m_0 :

$$s_c - \frac{1}{m_e} = \frac{2m_0 P_0^2}{\hbar^2} \frac{1}{3} \frac{2(E_{M0} - E_{v0} + \Delta_0) + (E_{M0} - E_{v0} - \varepsilon_u) - 4\varepsilon_u}{(E_{M0} - E_{v0} - \varepsilon_u)(E_{M0} - E_{v0} + \Delta_0) + 2\varepsilon_u^2}$$

En posant $E_g = E_{M0} - E_{v0}$ et $E_p = \frac{2m_0 P_0^2}{\hbar^2}$, nous pouvons écrire finalement la masse effective des électrons comme suit:

$$\frac{1}{m_e} = s_c - \frac{E_p}{3} \frac{2(E_g + \Delta_0) + (E_g - \varepsilon_u) - 4\varepsilon_u}{(E_g - \varepsilon_u)(E_g + \Delta_0) + 2\varepsilon_u^2} \quad (3.11)$$

7.2 Détermination de la masse effective des trous légers :

L'équation $\det(M - EI) = 0$, nous permet de remonter à la masse effective des trous légers moyennant quelques approximations.

L'interaction trous légers-spin orbite doit être prise en compte, les énergies en $k = 0$ issues de cette interaction sont obtenues par la résolution du déterminant suivant :

$$\begin{vmatrix} E_{v0} + \varepsilon_u - E & -\sqrt{2}\varepsilon_u \\ -\sqrt{2}\varepsilon_u & E_{v0} - \Delta_0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.12)$$

$$(E_{v0} + \varepsilon_u - E)(E_{v0} - \Delta_0 - E) - 2\varepsilon_u^2 = 0$$

$$E^2 + (E_{v0} + \varepsilon_u)(E_{v0} - \Delta_0) - E(2E_{v0} - \Delta_0 + \varepsilon_u) - 2\varepsilon_u^2$$

En posant $E_{v0} = 0$, on obtient les solutions suivantes :

$$E_1 = \frac{1}{2}(-\Delta_0 + \varepsilon_u + \sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0\varepsilon_u + 9\varepsilon_u^2})$$

$$E_2 = \frac{1}{2}(-\Delta_0 + \varepsilon_u - \sqrt{\Delta_0^2 + 2\Delta_0\varepsilon_u + 9\varepsilon_u^2})$$

En adoptant les approximations suivantes, nous obtenons:

$$(1,1) \simeq E_{M0} - E_1$$

$$(2,2) \simeq E_{M0} - (\gamma_1 + 2\gamma_2)k^2 + \varepsilon_u - E$$

$$(2,3) = (3,2) \simeq 2\sqrt{2}\gamma_2k^2 - \sqrt{2}\varepsilon_u$$

$$(3,3) \simeq E_{v0} - \Delta_0 - E - \gamma_1k^2$$

$$(E_{M0} - E_1)[(E_{v0} - (\gamma_1 + 2\gamma_2)k^2 + \varepsilon_u - E)(E_{v0} - \Delta_0 - \gamma_1k^2 - E) - (2\sqrt{2}\gamma_2k^2 - \sqrt{2}\varepsilon_u)^2] = \frac{P_0^2k^2}{3}[2(E_{v0} - \Delta_0 - E_1) + (E_{v0} + \varepsilon_u - E_1) + 4\varepsilon_u]$$

$$(E_{M0} - E_1)[(E_{v0} + \varepsilon_u - E)(E_{v0} - \Delta_0 - E) - 2\varepsilon_u^2 - (\gamma_1 + 2\gamma_2)(E_{v0} + \varepsilon_u - E)k^2 - \gamma_1(E_{v0} + \varepsilon_u - E)k^2 + 8\varepsilon_u\gamma_2k^2] =$$

$$\frac{P_0^2k^2}{3}[2(E_{v0} - \Delta_0 - E_1) + (E_{v0} + \varepsilon_u - E_1) + 4\varepsilon_u]$$

$$(E_{c0} - E_1)(E_1 - E)(E_2 - E) = (\gamma_1 + 2\gamma_2)(E_{v0} + \varepsilon_u - E_1)(E_{c0} - E_1)k^2$$

$$- \gamma_1(E_{v0} + \varepsilon_u - E_1)(E_{M0} - E_1)k^2 + 8\varepsilon_u\gamma_2(E_{M0} - E_1)k^2 + \frac{P_0^2k^2}{3}[2(E_{v0} - \Delta_0 - E_1) + (E_{v0} + \varepsilon_u - E_1) + 4\varepsilon_u]$$

On pose de la même façon qu'au paragraphe précédent :

$E = E_1 - \frac{k^2}{m_{lh}} \text{ avec } \frac{1}{m_{lh}} \text{ en unité de } \frac{\hbar^2}{2m_0}$; pour passer en unité de m_0 nous multiplions les deux termes de l'équation par $\frac{2m_0}{\hbar^2}$. L'expression de la masse effective des trous légers s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{1}{m_{lh}} = (\gamma_1 + 2\gamma_2) \frac{(E_{v0} - \Delta_0 - E_1)}{(E_2 - E_1)} + \gamma_1 \frac{(E_{v0} + \varepsilon_u - E_1)}{(E_2 - E_1)} - \frac{8\gamma_2 \varepsilon_u}{(E_2 - E_1)} + \frac{E_p [2(E_{v0} - \Delta_0 - E_1) + (E_{v0} + \varepsilon_u - E_1) + 4\varepsilon_u]}{3(E_{M0} - E_1)(E_2 - E_1)} \quad (3.13)$$

Nous avons gardé un $Q_c = 0,64$ pour les échantillons non nitrurés conformément aux travaux antérieurs au laboratoire [6]. Le décalage des bandes de conduction du système InGaAsN/GaAs contraint Q_c est déterminé en considérant que la bande de valence de GaInAsN présente un comportement similaire à celui de la bande de valence de GaInAs et en supposant que les modifications apportées par l'ajout de l'azote n'affectent que la bande de conduction en $k=0$.

Nous avons utilisé et comparé les deux modèles utilisés pour décrire l'effet de l'azote sur GaInAs à savoir BAC (modèle A) et le modèle k.p à 10 bandes (modèle B), pour en extraire le décalage des bandes de conduction contraintes Q_c ainsi que l'évolution de la masse effective des porteurs en fonction de la concentration en azote. Le résultat de cette comparaison est montré sur la figure 3.24; la courbe qui schématise l'évolution du Q_c est le résultat du calcul avec le modèle B.

Le modèle BAC à 2 bandes prédit une augmentation de la masse effective des électrons avec l'augmentation de la concentration d'azote, alors qu'avec le modèle k.p à 10 bandes, on s'attend à une augmentation de la masse effective des électrons suivie d'une décroissance essentiellement due à l'effet de contrainte provoqué par l'incorporation progressive d'azote qui devient prépondérant.

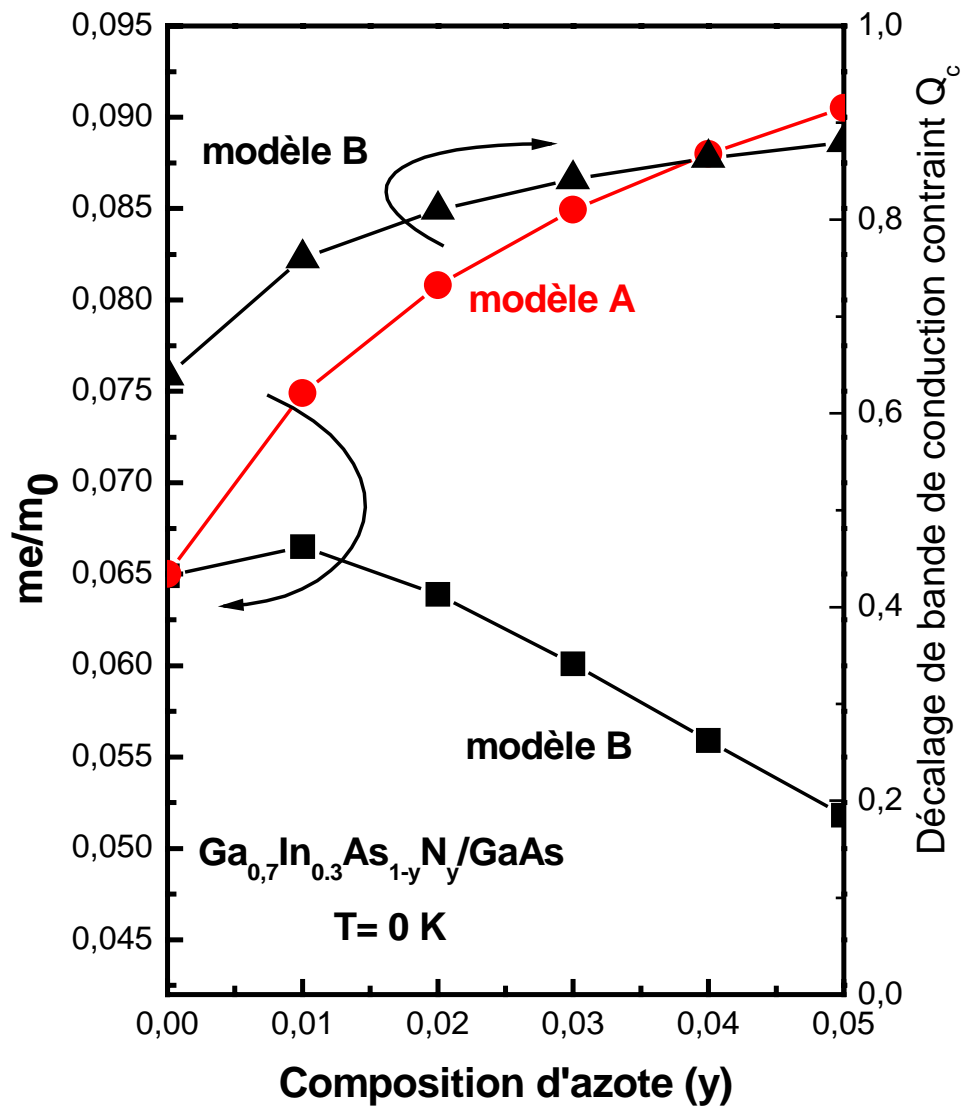


Figure 3.24: Evolution de la masse effective des électrons en fonction de la composition d'azote en utilisant les modèles A et B; variation du décalage des bandes de conduction contraint Q_c entre GaInAsN et GaAs calculée par le modèle B.

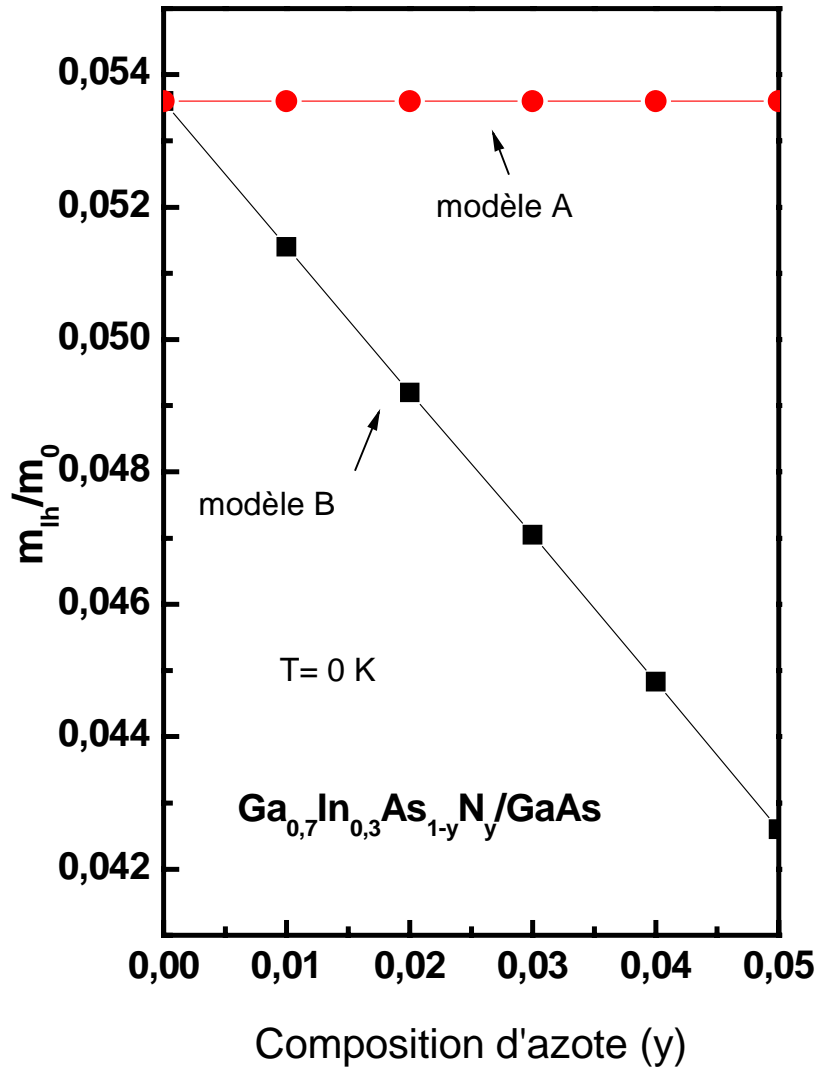


Figure 3.25: Evolution de la masse effective des trous légers en fonction de la composition d'azote en utilisant le modèle B.

Avec le modèle A, la masse effective des trous légers est constante en fonction de l'azote incorporé, tandis qu'avec le modèle à 10 bandes, nous observons une décroissance linéaire de cette masse qui est mise en évidence dans la figure 3.25. Cette chute est principalement due à l'effet de la contrainte. Il faut aussi dire que la diminution de la masse effective des trous légers n'a pas beaucoup d'effet sur le calcul des énergies de confinement dans le puits de GaInAsN pour des compositions d'azote allant jusqu'à 2 %. Cependant lorsque l'on dépasse ce seuil, il est important de prendre en compte cette variation dans le calcul des énergies des transitions interbandes.

8 Effet de la non-parabolicité de la bande de conduction :

L'énergie de confinement des électrons dans un puits quantique est souvent déterminée avec une précision raisonnable, en considérant l'électron comme une particule libre, ainsi

l'énergie cinétique de l'électron suit la formule suivante : $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$.

Pour les niveaux d'énergie peu éloignés du minimum de la bande de conduction, une correction s'impose car la non-parabolicité de la relation de dispersion devient assez importante. Rössler [63] a montré qu'il est nécessaire d'inclure une seconde bande de conduction ($\Gamma_8 + \Gamma_7$), pour une description plus correcte de la dispersion de la bande de conduction à 50 meV au dessus de cette dernière. Il a donc utilisé un formalisme k.p à 14 bandes pour décrire la dispersion dans un matériau massif en incluant l'anisotropie des bandes de conduction. L'énergie des électrons s'écrit donc comme suit :

$$\begin{aligned} E(k) = & \alpha_0 k_z^4 + \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} + (2\alpha_0 + \beta_0)(k_x^2 + k_y^2) \right] k_z^2 \\ & + \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2) + (2\alpha_0 + \beta_0) k_x^2 k_y^2 + \alpha_0 (k_x^4 + k_y^4) \end{aligned} \quad (3.14)$$

m_e est la masse des électrons dans le matériau concerné qui dans notre cas est du GaInAsN et α_0 et β_0 sont des paramètres de non-parabolicité. En supposant que le matériau est épitaxié dans la direction (100), on remplace donc k_z par $-i \frac{d}{dz}$ et on considère $V(z)$ le potentiel du puits quantique. Pour déterminer l'énergie de confinement des électrons, nous posons $k_{//} = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} = 0$.

Il est plus commode d'exprimer la masse effective en fonction de l'énergie pour traduire la non-parabolicité de la bande de conduction [64]. Nous l'exprimons donc de la façon suivante:

$$m(E) \approx m_e (1 + \alpha E) \quad (3.15)$$

avec $\alpha = -(\frac{2m_e}{\hbar^2})\alpha_0$ et $E = E(k_{||} = 0)$ est l'énergie de confinement.

Nous avons donc utilisé ce résultat afin d'approcher au mieux la dispersion de la bande $E_-(k_z)$ issue du couplage entre le niveau d'azote et les états étendus de la bande de conduction de GaInAs. La figure 3.26 montre la simulation qui utilise l'approximation parabolique $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ et celle qui considère la relation de dispersion non parabolique donnée

par la formule $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m(E)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e(1 + \alpha E)}$.

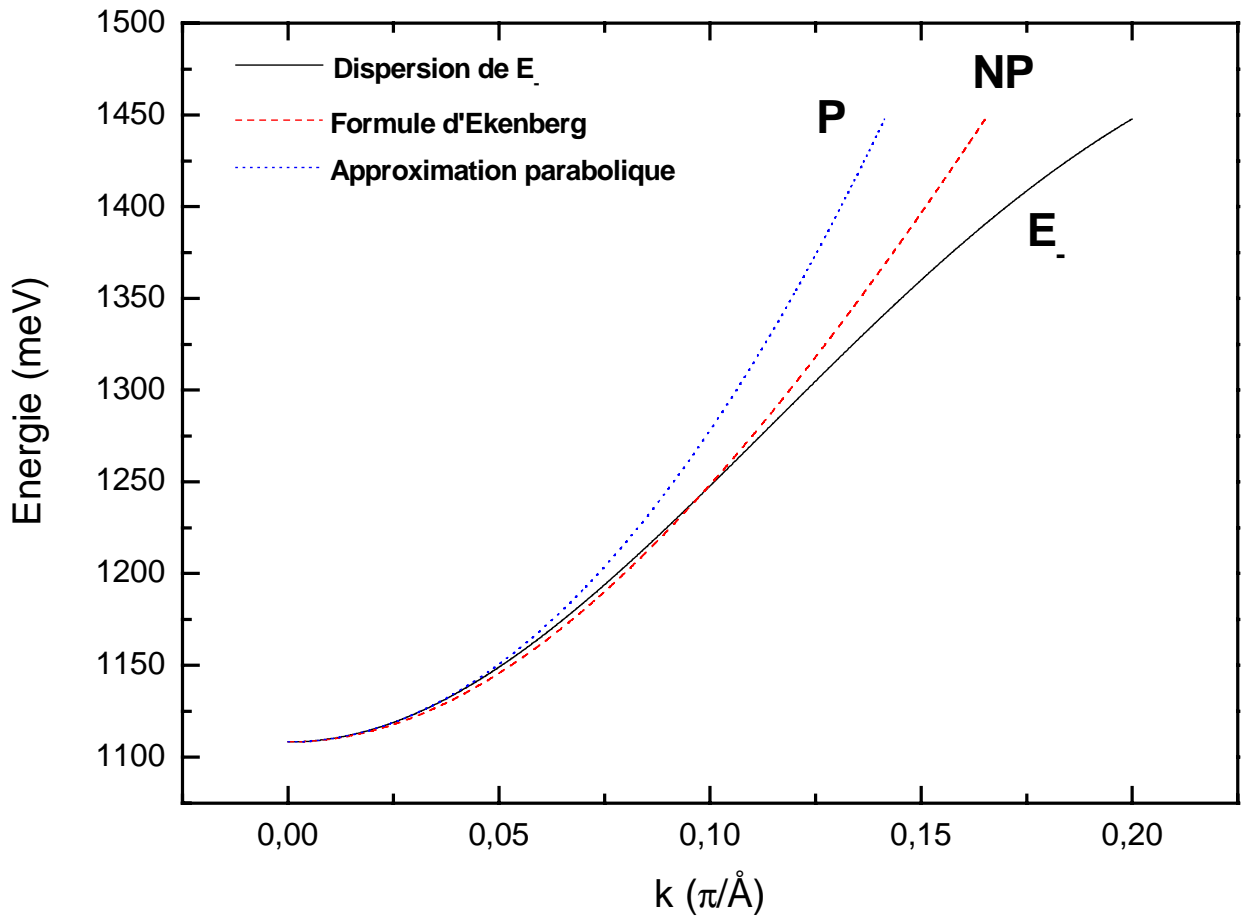


Figure 3.26: Relation de dispersion du niveau d'énergie $E_-(k)$ calculée par la modèle B et approchée par une parabole (P) et une formule tenant compte de la non-parabolicité de la bande (NP).

L'impact de cette non-parabolicité n'est pas très important sur le premier niveau de confinement des porteurs car il est situé à une énergie inférieure à 50 meV du bas de la bande de conduction. L'effet de cette non-parabolicité est par contre plus important sur les niveaux supérieurs des électrons.

9 Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre, nous avons démontré à travers la spectroscopie d'hétérostructures InGaAsN/GaAs et la confrontation des résultats expérimentaux aux calculs théoriques, notre capacité à analyser ces résultats en tenant compte du caractère non idéal des structures (incertitudes aux niveaux des compositions et épaisseurs, barrières asymétriques).

Nous avons pu fournir une bonne description de l'effet de l'azote sur la structure de bande de GaInAsN/GaAs, en partant des travaux antérieurs sur le système GaInAs/GaAs et en proposant une procédure de calcul basée sur un modèle k.p à 10 bandes incluant le couplage de l'azote avec la bande de conduction.

L'utilisation de ce modèle pour l'interprétation de spectres expérimentaux, enregistrés sur des doubles puits quantiques GaInAs et GaInAsN, a permis d'ajuster les valeurs nominales des compositions d'indium et d'azote et les épaisseurs des puits. Le décalage de bande de conduction contraint est aussi calculé pour chaque échantillon. La masse effective des électrons m_e a été évaluée à partir de la relation de dispersion du matériau. Notre modèle nous a finalement conduit à un accord théorie-expérience satisfaisant.

Concernant les simples puits quantiques GaInAsN/GaAs du CRHEA, ils ont été exploités dans le but d'étudier l'effet du recuit sur les propriétés optiques de GaInAsN et de suivre l'évolution du potentiel de couplage C_{NM} . Un dopage résiduel d'azote dans l'une des barrières entraîne une asymétrie de la structure quantique GaAs:N/GaInAsN/GaAs; cette configuration a été mise en évidence expérimentalement et a été intégrée dans notre procédure de calcul. La non-parabolicité de la bande de conduction de GaInAsN a été aussi prise en compte afin d'appréhender son effet sur la masse effective des électrons et par suite sur les énergies des niveaux de confinement.

Afin d'explorer d'autres propriétés optiques telles que l'effet de l'azote sur les forces d'oscillateur ou bien le phénomène d'interdiffusion indium-gallium, un signal d'absorption plus intense est indispensable. Par conséquent, plusieurs puits quantiques identiques doivent être présents dans un même échantillon. Le chapitre suivant est consacré à l'étude de

multipuits quantiques GaInAsN/GaAs et nous utiliserons le même modèle que celui adopté dans ce chapitre.

Références bibliographiques

1. H. Carrère, " Conception, élaboration et caractérisation de structures à puits quantiques GaInAsN/GaAs pour composants optoélectronique émettant à 1,3 μm "
Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2002).
2. B. Damilano, J. Barjon, J-Y. Duboz, et J. Massies, Appl Phys Lett **86**, 071105 (2005).
3. C. Monier, "Propriétés optiques de puits quantiques InGaAs/GaAs élaborés sous jets moléculaires" Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont II (1995).
4. P. Disseix, "Spectroscopie optique d'hétérostructures III-V à base d'indium: Propriétés optiques et électroniques", Rapport d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II (2003).
5. K.H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, A.V. Solomonov, G.F. Glinskii, et M. Razeghi, J Appl Phys **54**, 4543 (1983).
6. J. Leymarie, P. Disseix, M. Rezki, C. Monier, A. Vasson, et A.M. Vasson, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **44**, 147 (1997).
7. R. People et S. K. Sputz, Phys Rev B **41**, 8431 (1990).
8. M. Weyers, M. Sato, et H. Ando, Jpn J Appl Phys Part 2 **31**, L853 (1992).
9. T. Makimoto, H. Saito, T. Nishida, et N. Kobayashi, Appl Phys Lett **70**, 2984 (1997).
10. H.P. Xin et C.W. Tu, Appl Phys Lett **72**, 2442 (1998).
11. B.Q. Sun, D. S. Jiang, Z. Pan, L. H. Li, et R. H. Wu, Appl Phys Lett **77**, 4148 (2000).
12. S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, et B.E. Hammons, Appl Phys Lett **74**, 729 (1999).

13. M. Hetterich, M. D. Dawson, A. Y. Egorov, D. Bernklau, et H. Riechert, *Appl Phys Lett* **76**, 1030 (2000).
14. C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, W. Knap, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, et J. M. Olson, *Appl Phys Lett* **76**, 2409 (2000).
15. P.J. Klar, H. Gruning, W. Heimbrod, G. Weiser, J. Koch, K. Volz, W. Stolz, S. W. Koch, S. Tomic, S. A. Choulis, T. J. C. Hosea, E. P. O'Reilly, M. Hofmann, J. Hader, et J. V. Moloney, *Semicond Sci Technol* **17**, 830 (2002).
16. H. Grüning, L. Chen, Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrod, F. Höhnsdorf, J. Koch, et W. Stolz, *Physica Status Solidi B* **215**, 39 (1999).
17. D.J. Woldford, J.A. Bradley, K. Fry, et J. Thompson, *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Edited by J. D. Hadi and W. A. Harrison (Springer, New York), 627 (1984).
18. X. Liu, M.E. Pistol, et L. Samuelson, *Phys Rev B* **42**, 7504 (1990).
19. S.A. Ding, S.R. Barman, K. Horn, H. Yang, B. Yang, O. Brandt, et K. Ploog, *Appl Phys Lett* **70**, 2407 (1997).
20. L. Bellaiche, Su-Huai. Wei, et A. Zunger, *Phys Rev B* **54**, 17568 (1996).
21. J.B. Héroux, X. Yang, et W.I. Wang, *J Appl Phys* **92**, 4361 (2005).
22. W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, et S.R. Kurtz, *Phys Rev Lett* **82**, 1221 (1999).
23. I. Vurgaftman et J. R. Meyer, *J Appl Phys* **94**, 3675 (2003).
24. H.P. Hjalmarson, P. Vogl, D.J. Woldford, et J.D. Dow, *Phys Rev Lett* **44**, 810 (1980).
25. Y. Makita, H. Ijuin, et S. Gonda, *Appl Phys Lett* **28**, 287 (1976).

26. P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, A.M. Vasson, C. Monier, N. Grandjean, M. Leroux, et J. Massies, *Phys Rev B* **55**, 2406 (1997).
27. A. Lindsay et E.P. O'Reilly, *Solid State Comm* **112**, 443 (1999).
28. B. Gil, *Solid State Comm* **114**, 623 (2000).
29. N. Shtinkov, P. Desjardins, et R.A. Masut, *Phys Rev B* **67**, 081202 (2003).
30. E. P. O'Reilly, A. Lindsay, S. Tomic, et M. Kamal-Saadi, *Semicond Sci Technol* **17**, 870 (2002).
31. E. O. Kane, *J Phys Chem Solids* **1**, 249 (1957).
32. P. J. Klar, H. Gruning, W. Heimbrodtt, G. Weiser, J. Koch, K. Volz, W. Stolz, S. W. Koch, S. Tomic, S. A. Choulis, T. J. C. Hosea, E. P. O'Reilly, M. Hofmann, J. Hader, et J. V. Moloney, *Semicond Sci Technol* **17**, 830 (2002).
33. S. A. Choulis, T. J. C. Hosea, S. Tomic, M. Kamal-Saadi, A. R. Adams, E. P. O'Reilly, B. A. Weinstein, et P. J. Klar, *Phys Rev B* **66**, 165321 (2002).
34. P.J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Heimbrodtt, A.M. Kamal Saadi, A. Lindsay, et E.P. O'Reilly, *Phys Rev B* **64**, 121203 (2001).
35. B. Gil et E. Tournié, "Mixed III-V-N semiconductors: Challenge for Tomorrow ?" *Low Dimensional nitride semiconductors "Oxford Science Publications" 9 series*, 416 (2002).
36. E.D. Jones, N.A. Modine, A.A. Allerman, S.R. Kurtz, A.F. Wright, S.T. Tozer, et X. Wei, *Phys Rev B* **60**, 4430 (1999).
37. T. Mattila, S.H. Wei, et A. Zunger, *Phys Rev B* **60**, R11 245 (1999).
38. P.R.C. Kent et A. Zunger, *Phys Rev Lett* **86**, 2613 (2001).

39. A. Lindsay et E.P. O'Reilly, Solid State Comm **118**, 313 (2001).
40. P.R.C. Kent, L. Bellaiche, et A. Zunger, Semicond Sci Technol **17**, 851 (2002).
41. P.R.C. Kent et A. Zunger, Appl Phys Lett **82**, 559 (2003).
42. P. N. Hai, W. M. Chen, I. A. Buyanova, H. P. Xin, et C. W. Tu, Appl Phys Lett **77**, 1843 (2000).
43. Y. Zhang, A. Mascarenhas, H.P. Xin, et C.W. Tu, Phys Rev B **61**, 7479 (2000).
44. J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, et S. R. Kurtz, Phys Rev Lett **82**, 3312 (1999).
45. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, J Appl Phys **89**, 5815 (2001).
46. J. Leymarie, "Spectroscopie des impuretés isovalentes dans l'arséniure de gallium"
Thèse de Doctorat de l'Université de Nice-Sophia Antipolis (1989).
47. T. Bouragba, M. Mihailovic, H. Carrère, P. Disseix, A. Vasson, J. Leymarie, E. Bedel, A. Arnoult, et C. Fontaine, IEE Proc Optoelectronics **151**, 309 (2004).
48. Y.P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967).
49. H. D. Sun, M. Hetterich, M. D. Dawson, A. Y. Egorov, D. Bernklau, et H. Riechert, J Appl Phys **92**, 1380 (2002).
50. M. A. Pinault et E. Tournie, Solid State Electron **47**, 477 (2003).
51. L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvant, C. Vanuffel, A. Million, et A. Chenevas-Paule, Appl Phys Lett **76**, 2241 (2000).
52. J. Misiewicz, P. Sitarek, K. Ryczko, R. Kudrawiec, M. Fischer, M. Reinhardt, et A. Forchel, Microelectronics Journal **34**, 737 (2003).

53. A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt, et A. Forchel, *Appl Phys Lett* **77**, 2870 (2000).
54. L. Grenouillet, "Spectroscopie optique de nouveaux matériaux à base de (Ga,In)(As,N) pour la réalisation de composants à cavité verticale émettant à 1,3 μm sur substrat GaAs" Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2001).
55. W. Li, M. Pessa, T. Ahlgren, et J. Decker, *Appl Phys Lett* **79**, 1094 (2001).
56. S.G. Spruytte, C.W. Coldren, J.S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, et M.C. Larson, *J Appl Phys* **89**, 4401 (2001).
57. W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, et C. Nauka, *Phys Rev B* **62**, 4211 (2000).
58. E. Tournié, M.A. Pinault, M. Laügt, J.M. Chauveau, A. Trampert, et K.K. Ploog, *Appl Phys Lett* **82**, 1845 (2003).
59. M. Pessa, C.S. Peng, T. Jouhti, W. Li, S. Karirinne, H. Liu, et O. Okhotnikov, *IEE Proceedings-Optoelectronics* **150**, 12 (2003).
60. K. Kim et A. Zunger, *Phys Rev Lett* **86**, 2609 (2001).
61. R.J. Potter, N. Balkan, X. Marie, H. Carrère, E. Bedel, et G. Lacoste, *Physica Status Solidi A* **187**, 623 (2001).
62. J.Y. Duboz, J.A. Gupta, Z.R. Wasilewski, J. Ramsey, R.L. Williams, G.C. Aers, B.J. Riel, et G.I. Sproule, *Phys Rev B* **66**, 0853131 (2002).
63. U. Rössler, *Solid State Comm* **49**, 943 (1984).
64. U. Ekenberg, *Phys Rev B* **40**, 7714 (1989).

Chapitre 4 : Modélisation de l'absorption de multipuits quantiques $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ élaborés par MBE

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié des puits quantiques GaInAsN en comparaison avec des puits GaInAs; cela nous a permis de mettre au point notre programme de calcul des niveaux d'énergie et de tirer des premières conclusions concernant le recuit, l'évolution de la masse effective et le décalage de bande. Dans ce chapitre, nous allons examiner l'impact de l'incorporation de l'azote sur la force d'oscillateur des transitions interbandes et nous allons introduire dans nos calculs l'effet de l'interdiffusion indium gallium dans les systèmes à puits quantiques GaInAsN/GaAs.

Les échantillons qui seront examinés et présentés dans ce dernier chapitre sont des multipuits quantiques à base de GaInAs(N)/GaAs. Ce type de structures permet d'obtenir expérimentalement un signal d'absorption plus intense par rapport aux simples et doubles puits quantiques. Une modélisation des spectres expérimentaux d'absorption optique détectée thermiquement encore plus fine est alors possible.

Trois résultats intéressants sont obtenus à partir de cette modélisation et présentés dans ce chapitre:

- L'identification des différentes transitions interbandes expérimentales. Cette identification s'appuie sur l'approche que nous avons adoptée dans le chapitre 3 et conforte les résultats obtenus précédemment même dans le cas d'un faible signal d'absorption.
- Une interprétation plus détaillée du mécanisme du recuit est proposée puisque nous avons pu rendre compte du phénomène d'interdiffusion indium-gallium dans les échantillons recuits.
- La détermination expérimentale des forces d'oscillateurs est possible grâce à cette modélisation; nous comparerons les résultats expérimentaux aux forces d'oscillateurs théoriques pour en déduire des informations concernant la structure de bande du matériau GaInAsN.

2 Spectroscopies optiques des échantillons étudiés

2.1 *Description des échantillons*

Des hétérostructures à multipuits quantiques ont été élaborées par épitaxie sous jets moléculaires par l'équipe du CRHEA de Valbonne.

La structure des échantillons est présentée dans les deux figures 4.1 et 4.2. L'échantillon S630 sert d'échantillon référence, car il ne contient pas d'azote.

Ces échantillons se composent d'une couche de surface d'AlGaAs, de vingt puits quantiques, d'une couche tampon de GaAs et d'un substrat de GaAs semi-isolant. Les puits quantiques sont construits à partir de couches de $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ entre deux barrières de GaAs. Pour l'échantillon S630, il n'y a pas d'azote $y=0$, pour les deux autres $y=0,7\%$ (S626) et $y=1,4\%$ (S629). Pendant la croissance des barrières, de l'azote résiduel en concentration d'azote égale à 5% de celle du puits conduit à des barrières de GaAs :N.

La croissance des puits et barrières est effectuée à la même température (420°C), il n'y a donc pas d'effet d'auto-recuit in situ. Il y a cependant un effet de recuit lors de la croissance des barrières de GaAs à 580 °C. Un morceau de chaque échantillon a été recuit à 730°C pendant 30 secondes, ces échantillons sont désignés par la lettre R soit S630R, S626R et S629R.

S630	
Couches	Epaisseur (nm)
Al_{0,3}Ga_{0,7}As	30
GaAs	30
Ga_{0,75}In_{0,25}As	7
GaAs	700
Substrat GaAs	

} **x20**

Figure 4.1 : Structure de l'échantillon S630.

S626(x=0,7%) S629(x=1,4%)	
Couches	Epaisseur (nm)
Al_{0,3}Ga_{0,7}As	30
GaAs	15
GaAs:N	15
Ga_{0,75}In_{0,25}As_{1-y}N_y	7
GaAs:N	30
Ga_{0,75}In_{0,25}As_{1-y}N_y	7
GaAs:N	300
GaAs	700
Substrat GaAs	

} **x19**

Figure 4.2: Structure des échantillons S626 et S629.

2.2 Spectroscopie par photoluminescence

2.2.1 Photoluminescence effectuée au CRHEA :

Sur la figure 4.3 sont montrés les spectres de photoluminescence enregistrés sur les échantillons recuits et non recuits par l'équipe du CRHEA.

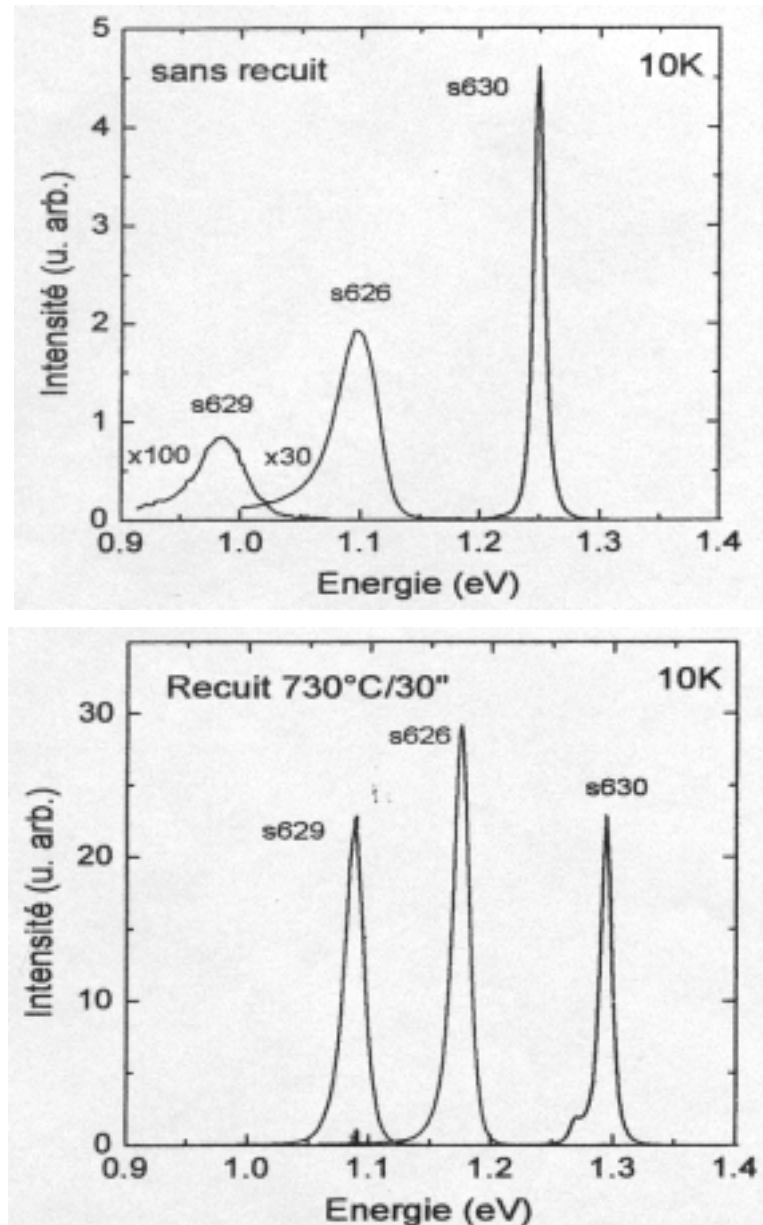


Figure 4.3 : Spectres de photoluminescence obtenus à 10 K par l'équipe du CRHEA sur les 3 échantillons recuits a) et non recuits b).

Sur ces spectres enregistrés à $T=10\text{ K}$, nous pouvons noter trois observations :

- L'énergie d'émission des puits diminue lorsque la concentration d'azote augmente pour les échantillons recuits et non recuits.
- L'intensité du signal de photoluminescence est d'autant plus faible que la concentration d'azote est grande pour les échantillons non recuits, par contre elle reste assez comparable à celle de GaInAs/GaAs pour les échantillons recuits.
- La largeur à mi-hauteur des pics de photoluminescence émis par les multipuits nitrurés appelée aussi (FWHM) devient pratiquement égale à celle des pics provenant de GaInAs après un recuit post-croissance.

Ces expériences de photoluminescence nous montrent que le recuit post-croissance des échantillons étudiés améliore d'une façon considérable les propriétés optiques des semiconducteurs étudiés. Pour les échantillons non recuits, la détérioration de la qualité optique des couches avec l'incorporation de l'azote s'est confirmée. Nous constatons aussi que le gain en luminescence induit par le recuit est d'autant plus conséquent que la composition en azote des couches est élevée. Nous pouvons donc conclure à partir de la figure 4.3 que l'impact du recuit sur le rendement de luminescence du matériau GaInAsN est dépendant de sa composition en azote.

Nous avons aussi réalisé des expériences de photoluminescence sur ces multipuits. Dans un premier temps, nous avons testé l'homogénéité des échantillons, ensuite nous avons enregistré des spectres à basse température ($T= 4\text{K}$) et enfin, nous avons réalisé l'étude de la photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation sur l'échantillon qui contient le plus d'azote (1,4%).

2.2.2 Test d'homogénéité latérale :

En déplaçant l'impact du laser en trois zones différentes de l'échantillon (S629R) distantes de 1.5 mm, nous avons constaté une variation de l'énergie du pic d'émission de 1,6 meV/mm; la figure 4.4 illustre ce décalage montrant une faible inhomogénéité latérale des échantillons étudiés.

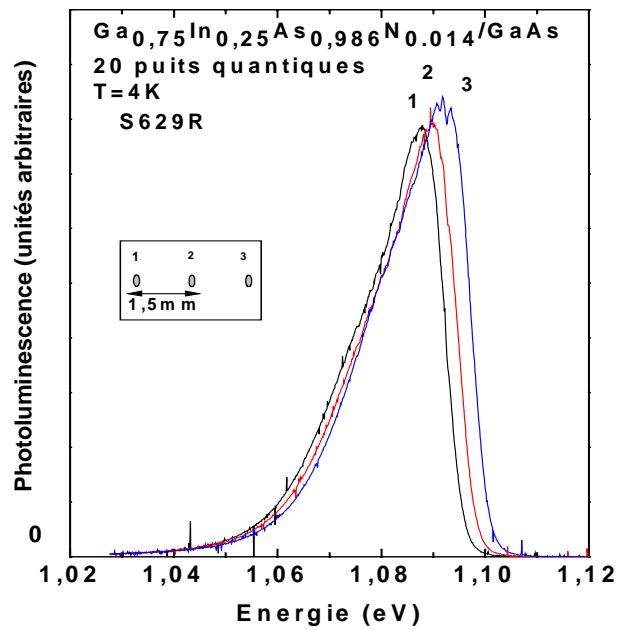


Figure 4.4 : Spectres de photoluminescence enregistrés à 4K, dans trois zones différentes de l'échantillon S629R distantes de 1,5 mm.

2.2.3 Photoluminescence à basse température des échantillons recuits :

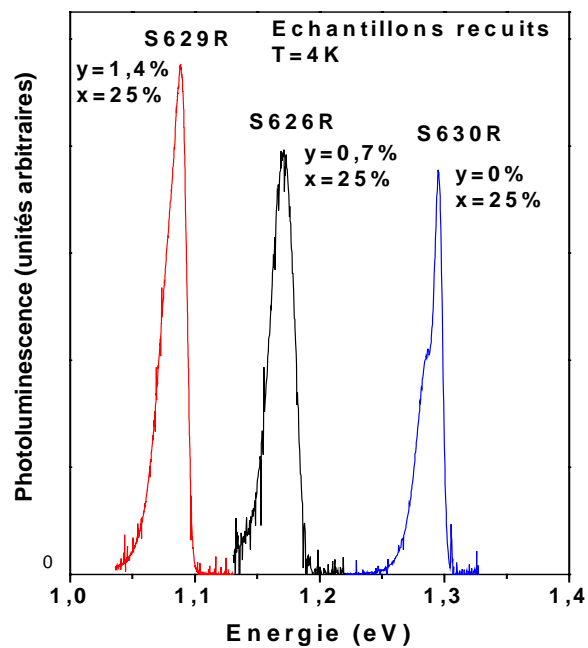


Figure 4.5 : Spectres de photoluminescence des trois échantillons recuits Contenant 20 puits quantiques $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$.

La figure 4.5 regroupe les spectres de photoluminescence enregistrés à 4K des multipuits quantiques GaInAs(N)/GaAs avec des concentrations d'azote de 0%, 0,7% et 1,4%.

On observe un décalage vers les basses énergies de l'émission de photoluminescence en passant de l'échantillon qui contient des puits quantiques GaInAs/GaAs à celui qui contient le plus d'azote. Les positions en énergie des pics de photoluminescence sont assez proches de celles enregistrées par l'équipe CRHEA (confer figure 4.3). Cependant, une petite différence est observée au sujet de la forme de l'épaule de l'échantillon S630R, elle est attribuée à une différence de puissance d'excitation du laser ($100\text{W}/\text{cm}^2$ pour le laser du CRHEA, $80\text{W}/\text{cm}^2$ pour notre laser) et de la température de l'échantillon (10 K pour l'étude du CRHEA, 4 K dans notre étude). La diminution de l'énergie de bande interdite avec la concentration d'azote est un phénomène attendu, l'origine de cet effet a déjà été discuté dans le chapitre 3.

2.2.4 Photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation:

Les spectres représentés sur la figure 4.6 sont issus de l'expérience de photoluminescence en fonction de l'intensité d'excitation. L'intensité d'excitation détermine le nombre de porteurs photogénérés et par suite le peuplement des niveaux recevant ces porteurs. Cette étude est effectuée sur un échantillon recuit qui contient la plus forte concentration d'azote (S629R) afin de bénéficier d'une plus forte intensité de photoluminescence, tout en sachant que les effets de localisation sont plus faibles sur les échantillons recuits.

L'augmentation de la puissance d'excitation a pour effet de saturer les états les plus localisés. En effet à très forte densité d'excitation, la photoluminescence provient de la recombinaison d'états délocalisés dans les bords de bandes, quelle que soit la température.

Pour cette expérience nous avons choisi deux puissances d'excitation 15 et 150 mW afin de visualiser le phénomène de localisation des porteurs.

Cette figure permet deux observations :

- Aucun décalage vers le bleu de la partie haute énergie du spectre n'est observé
- La largeur à mi-hauteur diminue de 23,5 meV à 18,1 meV, lorsque la puissance d'excitation augmente de 15 mW à 150 mW.

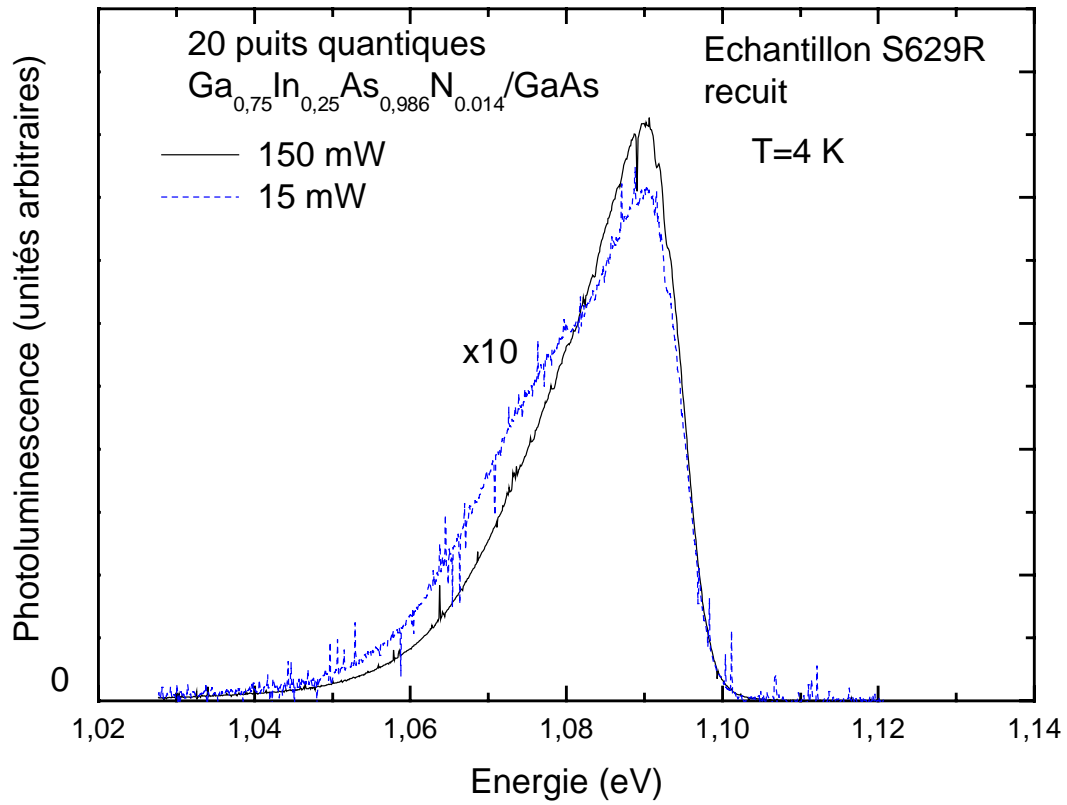


Figure 4.6 : Spectres de photoluminescence à 4 K de l'échantillon S629R à deux puissances d'excitation différentes.

Deux régimes de recombinaisons participent en quantité équivalente au signal de luminescence. L'augmentation de la densité de puissance a pour effet de favoriser progressivement le régime de recombinaison de porteurs sur les états délocalisés, au détriment du régime de recombinaison des porteurs sur les états localisés, dont la contribution relative au signal de photoluminescence devient moins importante. Le flanc basse énergie du spectre relatif à la recombinaison des états localisés tend à saturer avec l'augmentation de la puissance d'excitation, traduisant la densité beaucoup plus faible de ces états.

2.3 L'absorption optique des multipuits quantiques :

2.3.1 Résonances excitoniques et absorption bande à bande :

La démarche de modélisation des spectres d'AODT comporte deux étapes : une modélisation 'phénoménologique' de la forme du spectre expérimental et l'interprétation des

paramètres d'ajustement en termes de propriétés électroniques des puits quantiques. Ces deux étapes sont présentées successivement pour plus de clarté mais sont en réalité effectuées en parallèle.

Un spectre d'absorption optique est constitué d'une succession de pics et de marches, les pics sont dus aux ***résonances excitoniques*** et les marches traduisent ***l'absorption bande à bande***.

Les fonctions mathématiques qui permettent de reproduire l'évolution de l'intensité d'absorption en fonction de l'énergie incidente sont les suivantes :

- **Résonances excitoniques :**

Le modèle de l'oscillateur harmonique traduit assez bien le comportement excitonique dans un puits quantique, la constante diélectrique du milieu s'écrit [1]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_b + \frac{A}{E_0^2 - E^2 - i\Gamma\hbar E} \quad (4.1)$$

Où Γ est le paramètre d'élargissement, E_0 est l'énergie de l'exciton et A est un paramètre lié à la force d'oscillateur.

Les imperfections du cristal telles que la présence d'impuretés dans la couche, la rugosité des interfaces ainsi qu'une distribution inhomogène de la déformation du réseau se répercutent sur la raie excitonique par un ***élargissement inhomogène*** σ . Afin de modéliser ce dernier, une distribution gaussienne centrée sur l'énergie moyenne de l'exciton est utilisée, elle n'est autre que la somme d'oscillateurs harmoniques individuels.

La constante diélectrique se mettra ainsi sous la forme suivante [2,3]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_b + \int \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta} \frac{A}{z^2 - E^2 - i\gamma\hbar E} \cdot \exp\left(\frac{-(z - E_0)^2}{\sigma^2}\right) dz \quad (4.2)$$

Où σ est le paramètre d'élargissement inhomogène et γ le paramètre d'élargissement homogène.

- **Absorption bande à bande :**

Pour les structures bidimensionnelles à puits quantiques, le coefficient d'absorption bande à bande est décrit par une fonction de Heaviside élargie (sigmoïde) centrée sur l'énergie de la bande interdite E_g [4,5] :

$$\alpha = \alpha_0 / (1 + \exp(\frac{E_g - E}{\Delta E})) \quad (4.3)$$

où ΔE est la pente de la sigmoïde appelé aussi paramètre d'élargissement et α_0 l'amplitude du coefficient d'absorption.

Au voisinage d'une transition, la fonction diélectrique est modélisée par **une gaussienne** centrée sur l'énergie de l'exciton et **une sigmoïde** décalée de l'énergie de liaison de l'exciton. Lorsque le pic représentant l'exciton est fin et intense, l'ajustement s'obtient assez facilement. Mais lorsque ce pic est large, on rencontre un problème de dépassement qui est du à l'addition de la queue de la gaussienne à la sigmoïde comme cela est montré sur la figure 4.7 :

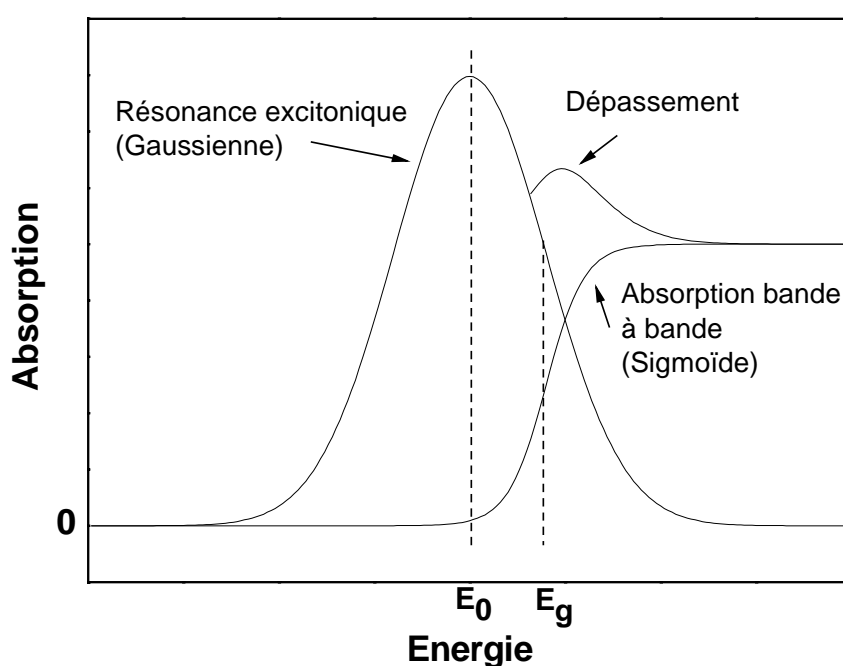


Figure 4.7 : Modélisation de l'absorption dans un puits quantique (sigmoïde+gaussienne).

Il est assez difficile de pointer l'énergie de l'exciton avec précision. Nous avons donc privilégié l'ajustement du flanc basse énergie du pic excitonique par rapport au flanc haute énergie. En effet, du coté haute énergie, notre modèle d'ajustement ne tient pas compte des états excités de l'exciton qui provoquent un élargissement asymétrique du pic et induisent un rehaussement du niveau « bande à bande » connu sous le nom de facteur de Sommerfeld.

2.3.2 Les indices des matériaux barrières et de surface :

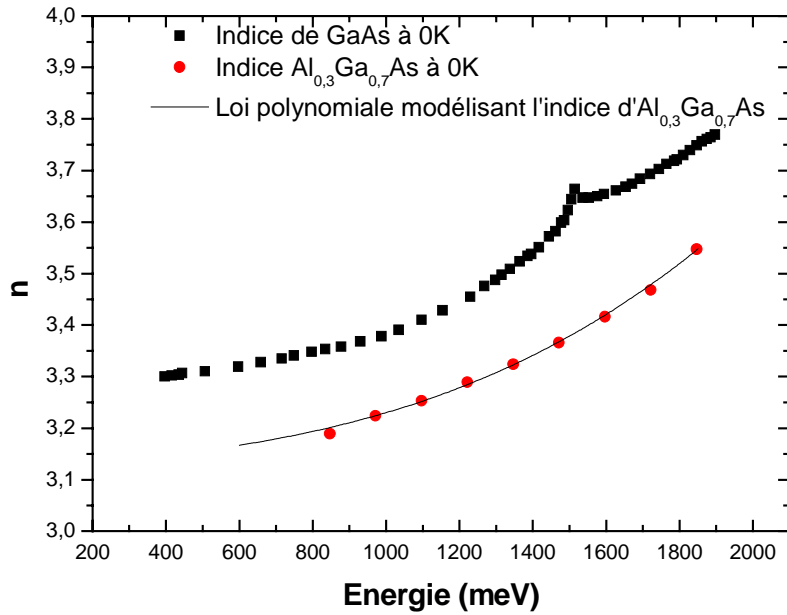


Figure 4.8 : Variation de l'indice de réfraction n de GaAs et d' $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ à 0 K en fonction de l'énergie.

- **Indice du GaAs :**

Les indices complexes du substrat et des barrières sont de la forme :

$$N = n - iK \quad \text{avec} \quad K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}. \quad (4.4)$$

La partie réelle et la partie imaginaire de l'indice complexe de GaAs varient en fonction de l'énergie. Nous disposons de la loi $n_{\text{GaAs}}(E)$ à 300K donnée dans la référence [6]. Puisque les valeurs de l'indice de réfraction sont données pour 300K, nous réalisons un décalage de 96 meV vers les hautes énergies voir figure 4.8 qui traduit le décalage du gap calculé à partir de la formule suivante [7]:

$$E_g(T) = 1,519 - 5,405 \cdot 10^{-4} \frac{T^2}{T + 204} \quad (\text{eV}) \quad (4.5)$$

Pour modéliser l'absorption dans le substrat à plus haute énergie, à la place de la sigmoïde, on utilise les valeurs expérimentales de Blakemore [6]. Les valeurs sont ajustées en fonction de la température et de la pureté du matériau. En effet pour les échantillons S626 et

S629 il existe un dopage non intentionnel des barrières de GaAs avec de l'azote. Ce très faible dopage a une influence directe sur le gap. L'ajout d'azote dans du GaAs décale l'énergie de gap vers les basses énergies. Ce dopage non intentionnel est estimé à 5% du taux d'azote présent dans la couche puits.

Ainsi, le gap est de 1502 meV et 1488 meV pour les barrières de GaAs dopées azote des échantillons S626 et S629.

- **Indice d'AlGaAs :**

L'indice de la couche d' $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ est modélisé par une loi polynomiale qui passe au mieux par les points expérimentaux, elle ne contient pas de terme en E^2 car la courbure est assez prononcée comme le montre la figure 4.8:

$$n_{\text{AlGaAs}} = 3,12 + 6.10^{-5} E + 5.10^{-11} E^3 \quad (4.6)$$

Les valeurs expérimentales à température ambiante proviennent de l'étude effectuée par Jenkins [8], une translation de 96,9 meV due au décalage du gap est nécessaire pour les obtenir à 4 K. A cause de la présence d'aluminium, cette valeur est un peu différente de celle utilisée pour GaAs.

2.3.3 Influence du substrat :

En raison de l'épaisseur importante du substrat, les coefficients de réflexion et de transmission et par suite l'absorption se trouvent modifiés à cause des allers et retours des faisceaux à l'intérieur du substrat; il est donc essentiel d'en tenir compte lors de notre modélisation.

Nous supposons que l'épaisseur du substrat est grande devant la longueur de cohérence du rayonnement, nous considérons donc la somme des intensités réfléchies et transmises. La propagation lumineuse sera supposée incohérente dans le substrat uniquement.

Nous pouvons calculer les coefficients de réflexion et de transmission totale appelés R_{tot} et T_{tot} en additionnant toutes leurs composantes illustrées sur la figure 4.9 :

$$\begin{aligned} T_{\text{tot}} &= I_0 T (1 - R_b) e^{-\alpha d} (1 + R_b R' e^{-2\alpha d} + R_b^2 R'^2 e^{-4\alpha d} + R_b^3 R'^3 e^{-6\alpha d} + \dots) \\ R_{\text{tot}} &= I_0 R + I_0 T T' R_b e^{-2\alpha d} (1 + R_b R' e^{-2\alpha d} + R_b^2 R'^2 e^{-4\alpha d} + R_b^3 R'^3 e^{-6\alpha d} + \dots) \end{aligned} \quad (4.7)$$

où les couples (R,T) et (R',T') sont respectivement les coefficients de réflexion et transmission aux interfaces air/couches et couches/substrat, R_b représente le coefficient de réflexion à l'interface substrat/air.

Les sommes calculées de ces coefficients peuvent se mettre sous la forme condensée suivante :

$$T_{tot} = I_0 \left(\frac{T(1 - R_b)e^{-\alpha d}}{1 + R_b R' e^{-2\alpha d}} \right) \text{ et } R_{tot} = I_0 \left(R + \frac{TT' R_b e^{-2\alpha d}}{1 - R_b R' e^{-2\alpha d}} \right)$$

L'absorption vaut donc :

$$A_{tot} = 1 - R_{tot} - T_{tot} \quad (4.8)$$

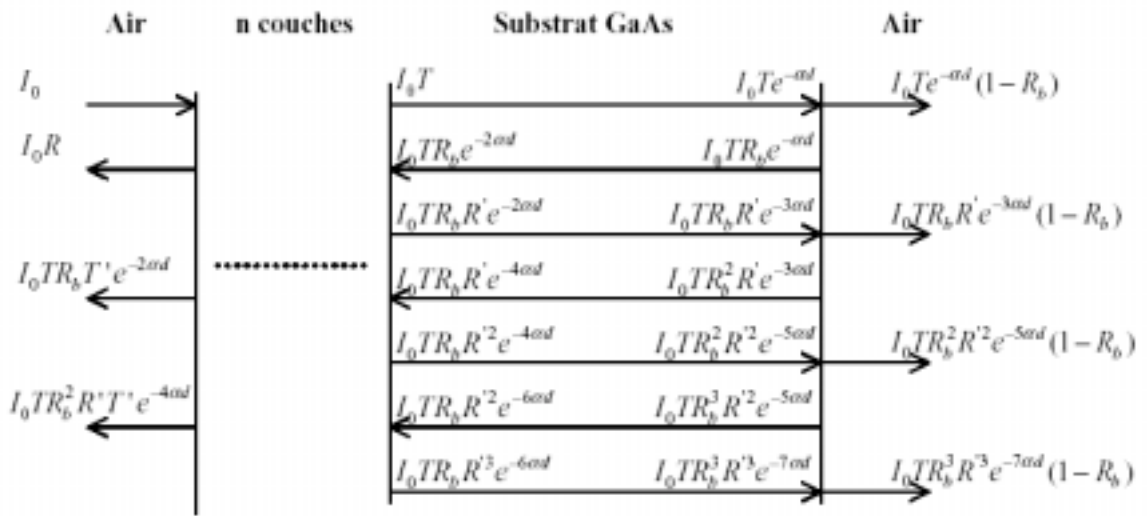


Figure 4.9 : Représentation des différentes réflexions et transmissions d'un faisceau lumineux traversant la structure [air-n couches-substrat GaAs-air].

Par ailleurs, les impuretés du substrat engendrent une absorption supplémentaire appelée **absorption résiduelle**, elle rehausse l'absorption pour les énergies inférieures au gap. Nous avons traduit ce phénomène en ajoutant un terme constant noté α_{res} , dans l'expression de α :

$$\alpha = \alpha_{res} + \frac{\alpha_0}{1 + \exp\left(\frac{E_g - E}{\Delta E_g}\right)} \quad (4.9)$$

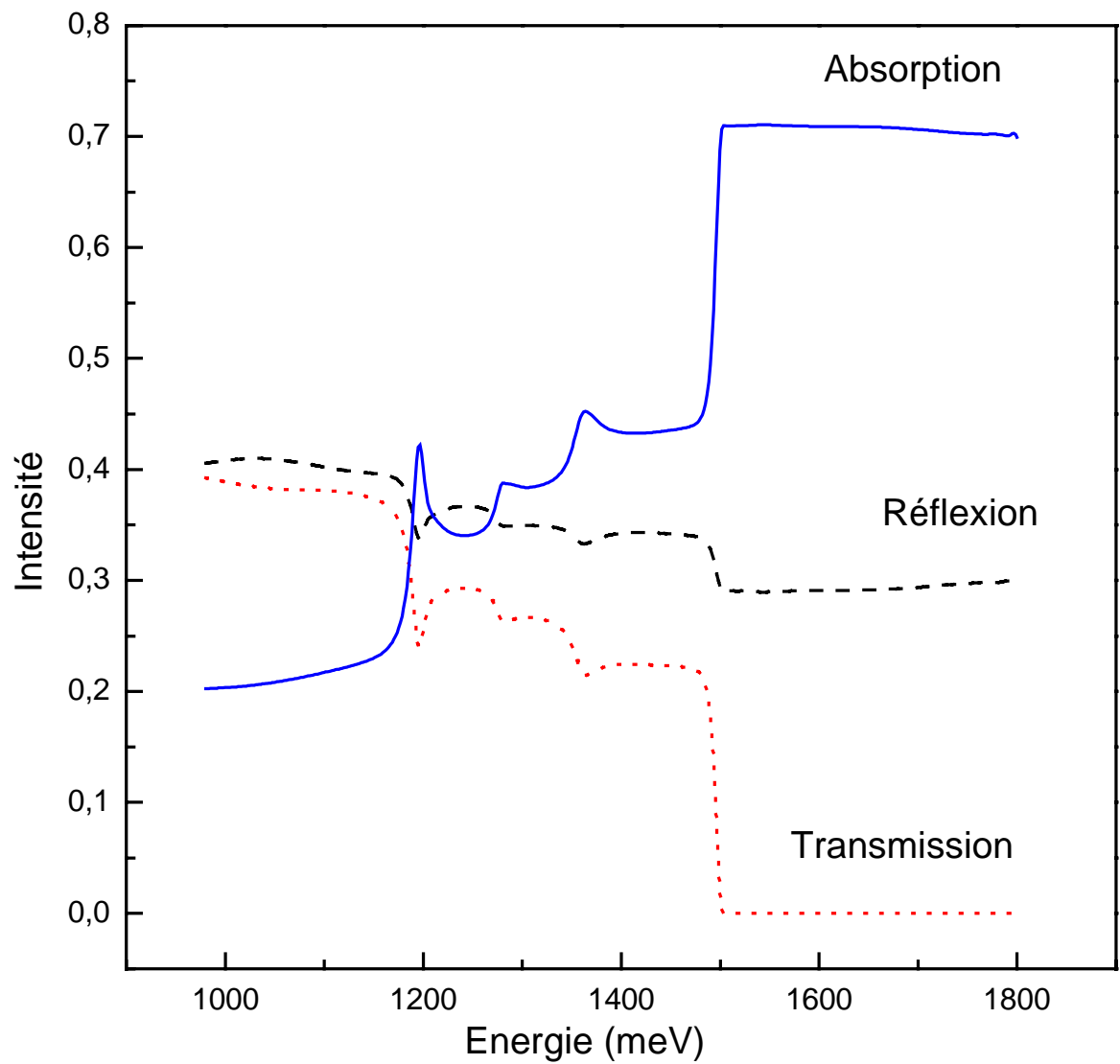


Figure 4.10 : Simulations de l'absorption, de la réflexion et de la transmission dans 20 puits quantiques de $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.993}\text{N}_{0.007}/\text{GaAs}$.

L'intensité absorbée (A) est calculée à partir du principe de conservation de l'énergie : $A = 1 - R - T$ où R et T sont respectivement les intensités réfléchies et transmises.

A partir de la structure des échantillons et des fonctions diélectriques complexes de chaque couche telles que nous venons de les décrire, nous avons simulé les spectres de réflexion, d'absorption et de transmission des échantillons. La figure 4.10 regroupe les résultats du calcul. Nous remarquons que les variations de la réflectivité sont plus faibles que celles de la transmission et de l'absorption, ce qui est en parfait accord avec les observations expérimentales. Les spectres de réflectivité expérimentaux ne sont pas exploitables alors que les spectres d'absorption enregistrés par AODT sont de très bonne qualité.

2.4 Les paramètres obtenus à partir des spectres d'AODT :

Les figures 4.11, 4.12 et 4.13 représentent les spectres expérimentaux obtenus par AODT sur les multipuits quantiques GaInAsN recuits et non recuits. Nous avons identifié sur ces spectres les transitions e_1hh_1 , e_1lh_1 et e_2hh_2 . A partir des remarques du paragraphe 2.3, nous avons réalisé des simulations de ces spectres en faisant varier la force d'oscillateur A , le paramètre d'élargissement inhomogène σ , le coefficient d'absorption bande à bande α et le coefficient d'absorption résiduelle α_{res} .

Les résultats des meilleurs ajustement sont comparés aux spectres expérimentaux (figures 4.11, 4.12 et 4.13) et les valeurs des paramètres optiques obtenus sont récapitulées dans les tableaux 4.1 et 4.2.

Les pics supplémentaires visibles dans le spectre expérimental de l'échantillon S630 non recuit et qui n'ont pas été pris en compte dans la simulation sont associés à des fluctuations d'épaisseur.

- $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{As}/\text{GaAs}$:

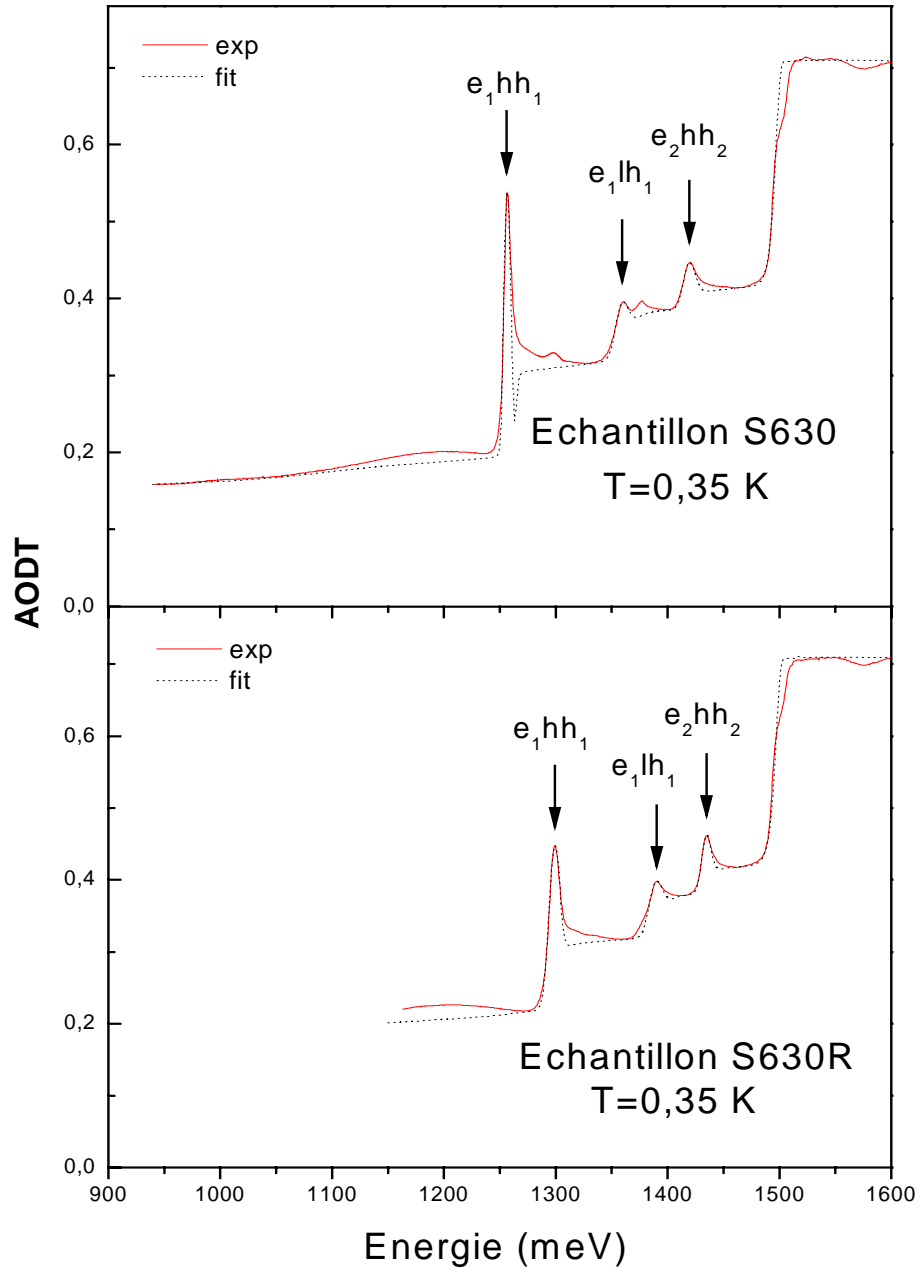


Figure 4.11 : Spectres d'absorption expérimentaux et théoriques issus de la procédure de modélisation effectuée sur l'échantillon S630R-S630 contenant 20 puits quantiques $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{As}/\text{GaAs}$ recuits et non recuits. Les flèches indiquent les positions des énergies des transitions excitoniques calculées par le modèle B.

- $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{As}_{0,993}\text{N}_{0,007}/\text{GaAs}$:

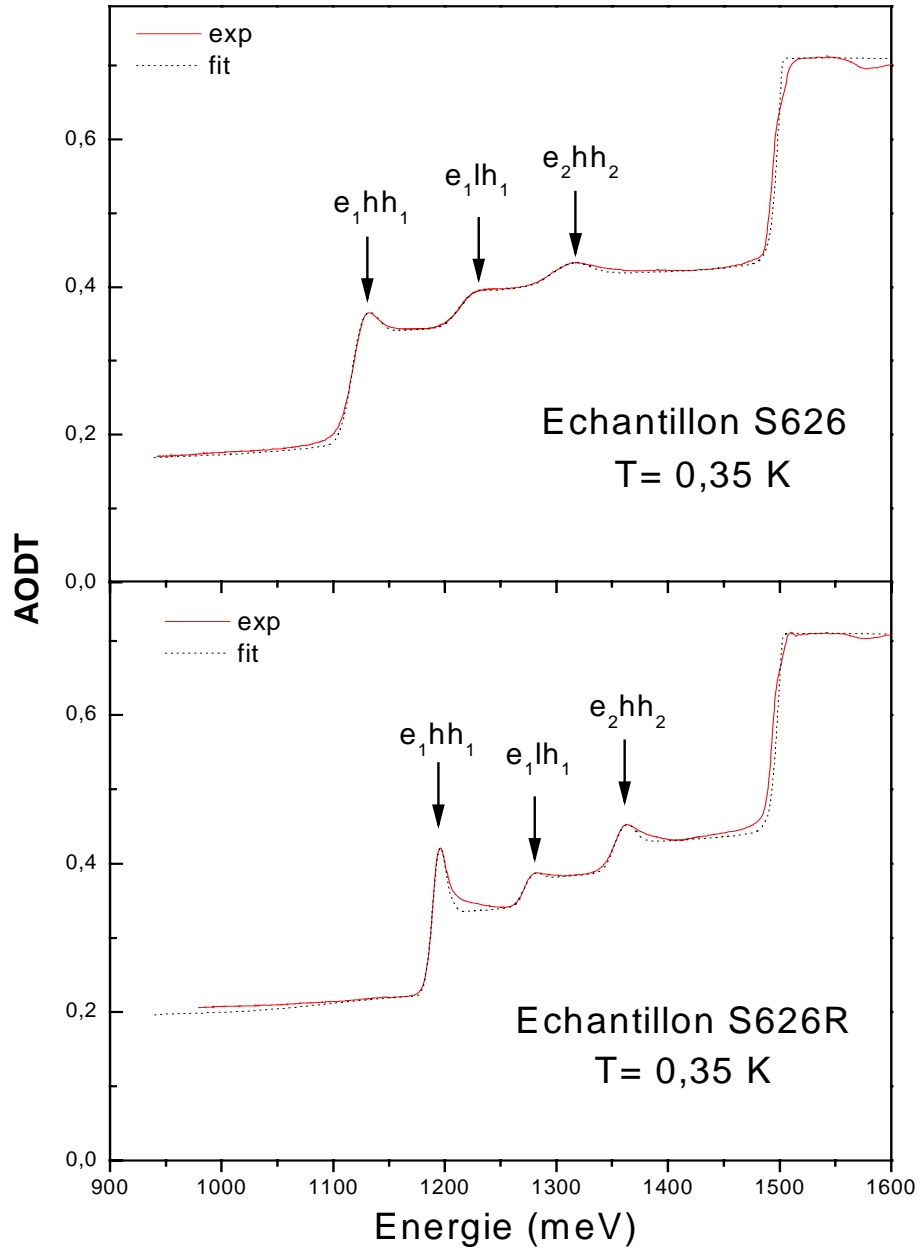


Figure 4.12 : Spectres d'absorption expérimentaux et théoriques issus de la procédure de modélisation effectuée sur l'échantillon S626R-S626 contenant 20 puits quantiques $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{As}_{0,993}\text{N}_{0,007}/\text{GaAs}$ recuits et non recuits. Les flèches indiquent les positions des énergies des transitions excitoniques calculées par le modèle B.

- $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{As}_{0,986}\text{N}_{0,014}/\text{GaAs}$:

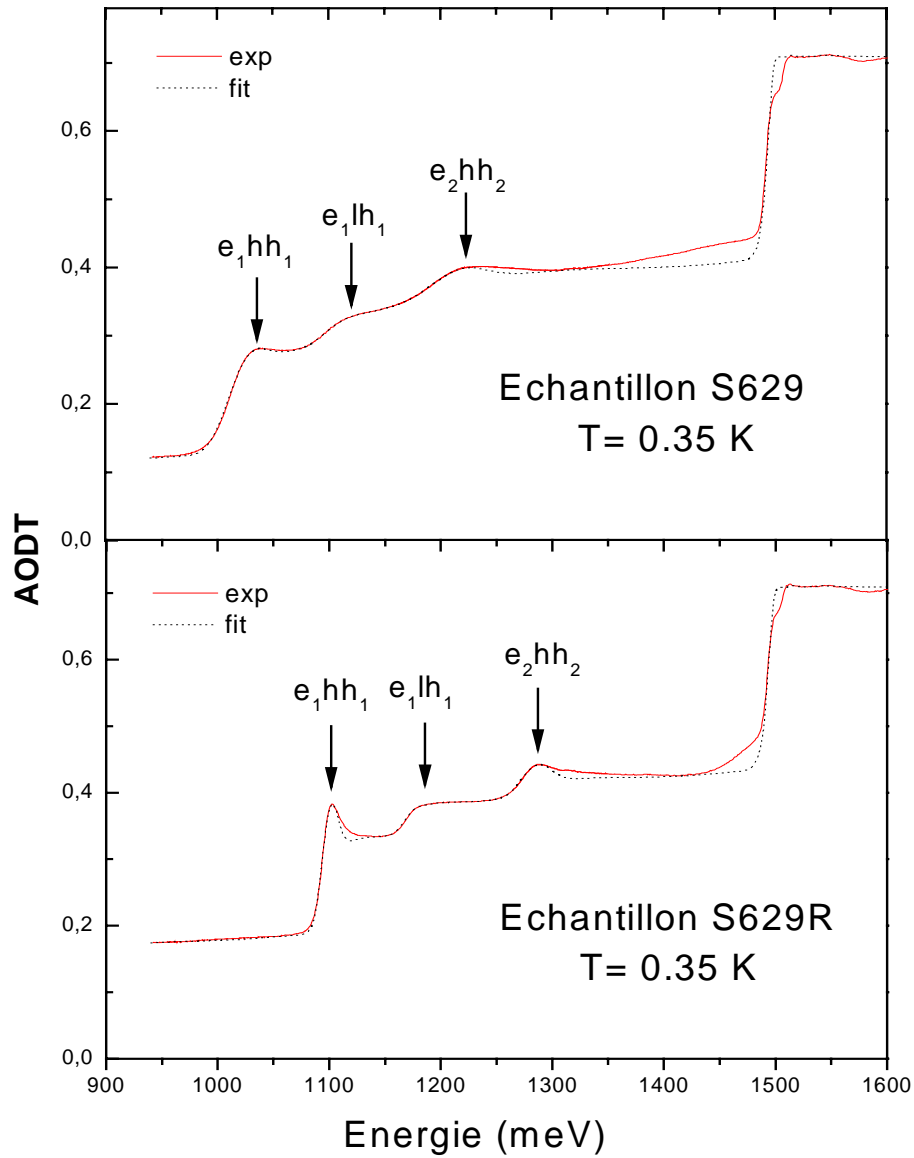


Figure 4.13 : Spectres d'absorption expérimentaux et théoriques issus de la procédure de modélisation effectuée sur l'échantillon S629R-S629 contenant 20 puits quantiques $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{As}_{0,986}\text{N}_{0,014}/\text{GaAs}$ recuits et non recuits. Les flèches indiquent les positions des énergies des transitions excitoniques calculées par le modèle B.

	Echantillons non recuits x=0,283 ; L=71,5 Å		
	S630; y=0%	S626; y=0,7%	S629; y=1,4%
$A(e_1hh_1)$ (meV) ²	17500	19300	14800
$A(e_1lh_1)$ (meV) ²	5800	5500	2700
$A(e_2hh_2)$ (meV) ²	6700	7700	15500
$\sigma(e_1hh_1)$ (meV)	2,5	10	15
$\sigma(e_1lh_1)$ (meV)	5,5	11,5	15
$\sigma(e_2hh_2)$ (meV)	5	15	24,5
$\alpha(e_1hh_1)$ (Å ⁻¹)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$
$\alpha(e_1lh_1)$ (Å ⁻¹)	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
$\alpha(e_2hh_2)$ (Å ⁻¹)	$4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
α_{res} (Å ⁻¹)	$6 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 10^{-17} E^3$	$6,6 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 10^{-17} E^3$	$7 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 10^{-17} E^3$

	Echantillons recuits x=0,235; L=77 Å		
	S630R ; y=0%	S626R; y=0,7%	S629R; y=1,4%
$A(e_1hh_1)$ (meV) ²	17700	18900	17300
$A(e_1lh_1)$ (meV) ²	7000	4300	3700
$A(e_2hh_2)$ (meV) ²	7200	10100	11300
$\sigma(e_1hh_1)$ (meV)	4,7	6	7
$\sigma(e_1lh_1)$ (meV)	5,7	7,3	8,5
$\sigma(e_2hh_2)$ (meV)	7	8,5	12,5
$\alpha(e_1hh_1)$ (Å ⁻¹)	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$
$\alpha(e_1lh_1)$ (Å ⁻¹)	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^{-5}$	$7,45 \cdot 10^{-5}$
$\alpha(e_2hh_2)$ (Å ⁻¹)	$6 \cdot 10^{-5}$	$7,75 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
α_{res} (Å ⁻¹)	$6 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 10^{-17} E^3$	$6,6 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 10^{-17} E^3$	$7 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 10^{-17} E^3$

Tableaux 4.1 et 4.2 : Paramètres issus de l'ajustement des spectres expérimentaux d'AODT concernant les échantillons recuits, (les paramètres A, σ et α sont relatifs respectivement aux forces d'oscillateur aux élargissements inhomogènes et aux coefficients d'absorption des transitions interbandes).

3 Interprétation des résultats : Des paramètres phénoménologiques aux informations sur la structure de bandes

3.1 *Les transitions interbandes :*

Nous avons d'abord considéré comme référence les multipuits quantiques GaInAs/GaAs largement étudiés au laboratoire dans les années antérieures [1,9,10]. D'après ces études, le décalage de bande contraint Q_c entre GaInAs et GaAs est fixé à 0,64. Nous avons alors **deux paramètres ajustables : La composition d'indium x et l'épaisseur L du puits**. Pour les échantillons recuits, la composition d'indium et l'épaisseur du puits ajustées sont respectivement de 0,235 et 77 Å tandis que pour les non recuits elles sont de 0,283 et 71,5 Å; ces variations permettent de rendre compte du décalage vers le bleu observé sur les transitions interbandes après le recuit.

Les énergies de liaison des excitons e_1hh_1 , e_1lh_1 , e_2hh_2 sont respectivement de 8 meV, 6 meV, 5 meV, d'après les calculs de l'énergie de liaison de l'exciton par le modèle 3D pour une épaisseur de 70 Å dans $Ga_{0,75}In_{0,25}As/GaAs$ et $Ga_{0,75}In_{0,25}As_{0,99}N_{0,01}/GaAs$ en fonction de l'épaisseur du puits (se référer à l'annexe III). Les calculs montrent que pour des épaisseurs de puits et des compositions en indium et azote équivalentes aux celles des échantillons étudiées, les valeurs des énergies de liaison E_b ne sont pas trop affectées par l'incorporation de l'azote. Les énergies de liaison déterminées pour GaInAs seront maintenues dans le cas de GaInAsN.

Pour les puits quantiques GaInAsN, le calcul des niveaux d'énergie est effectué suivant la même approche que celle développée au chapitre précédent, c'est-à-dire à partir du formalisme des matrices de transfert (Annexe II) en utilisant le modèle B pour décrire l'effet de l'azote sur la bande de conduction et inclure l'effet de la contrainte. Seul le couplage entre la bande des trous légers et la bande spin-orbite est retenu en $k = 0$. Pour des compositions d'indium supérieures à 0,2 nous avons toujours un confinement de type I pour les trous légers.

La composition d'indium et l'épaisseur sont gardées égales à celles de l'échantillon GaInAs de référence, la composition d'azote étant supposée égale à la valeur nominale, **le seul paramètre d'ajustement** sera donc le potentiel de couplage communément appelé C_{NM} qui traduit la force d'interaction entre le niveau localisé d'azote et les états étendus de la bande de conduction. Ce paramètre dépend de l'environnement de l'azote qui change avec le recuit mais aussi de la concentration en azote elle-même, voire aussi de la composition d'indium [11,12].

D'après nos calculs, l'énergie de la transition e_1hh_3 est assez proche de celle de la transition électron-trou léger e_1lh_1 . Les incertitudes expérimentales sont déterminées à partir de plusieurs essais en modifiant les paramètres d'ajustement des spectres calculés d'AODT de quelques meV.

✓ **Influence de la composition en azote et du recuit sur les énergies de transitions :**

Nous observons que l'introduction de l'azote diminue l'énergie de la bande interdite et par suite l'énergie des différentes transitions interbandes dans le puits. Le niveau fondamental (e_1hh_1) de GaInAs/GaAs (S630R) est de 1307 meV, il subit une baisse de **103 meV** et **197 meV** respectivement dans $Ga_{0,765}In_{0,235}As_{0,993}N_{0,007}/GaAs$ (S626R) et $Ga_{0,765}In_{0,235}As_{0,986}N_{0,014}/GaAs$ (S629R); ces valeurs du redshift sont en accord avec ceux publiées pour $GaAs_{0,99}N_{0,01}/GaAs$ qui sont autour de 160 meV [11,13].

✓ **Effet du recuit et la composition en azote sur le paramètre de couplage C_{NM} :**

Nous constatons après examen des tableaux 4.3 et 4.4, que le paramètre de couplage C_{NM} diminue après un recuit post-croissance et augmente avec la concentration d'azote ($\frac{\Delta C_{NM}}{C_{NM}} = 5,6\%$ pour une augmentation de 0,7% de composition d'azote). Les valeurs de C_{NM} se situent dans la plage des valeurs établies dans la littérature entre 1,6-3,0 eV [14-16].

Echantillons non recuits (x=0,283; L=71,5 Å)						
	S630; y=0%		S626; y=0,7%		S629; y=1,4%	
	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th
e₁hh₁ (meV)	1265 (±0,5)	1265	1135,5 (±1)	1134	1030 (±2)	1027
e₁hh₃ (meV)		1353		1220		1107
e₁lh₁ (meV)	1366,5 (±0,5)	1366	1227 (±2)	1232	1113 (±3)	1112
e₂hh₂ (meV)	1427 (±0,5)	1425	1319 (±2)	1331	1217 (±3)	1233
C_{NM} (meV)	0		2970		3140	

Echantillons recuits (x=0,235; L=77 Å)						
	S630R; y=0%		S626R; y=0,7%		S629R; y=1,4%	
	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th
e₁hh₁ (meV)	1307 (±0,5)	1307	1204 (±0,5)	1203	1109,5 (±0,5)	1110
e₁hh₃ (meV)		1382		1276		1182
e₁lh₁ (meV)	1395,5 (±0,5)	1392	1284 (±0,5)	1286	1181 (±2)	1188
e₂hh₂ (meV)	1442 (±0,5)	1443	1367,5 (±2)	1360	1292 (±2)	1279
C_{NM} (meV)	0		2440		2640	

Tableaux 4.3 et 4.4 : Récapitulatif des résultats de l'ajustement des transitions interbandes dans les échantillons non recuits et recuits en utilisant la modélisation de l'absorption suivant le modèle B pour les échantillons nitrurés.

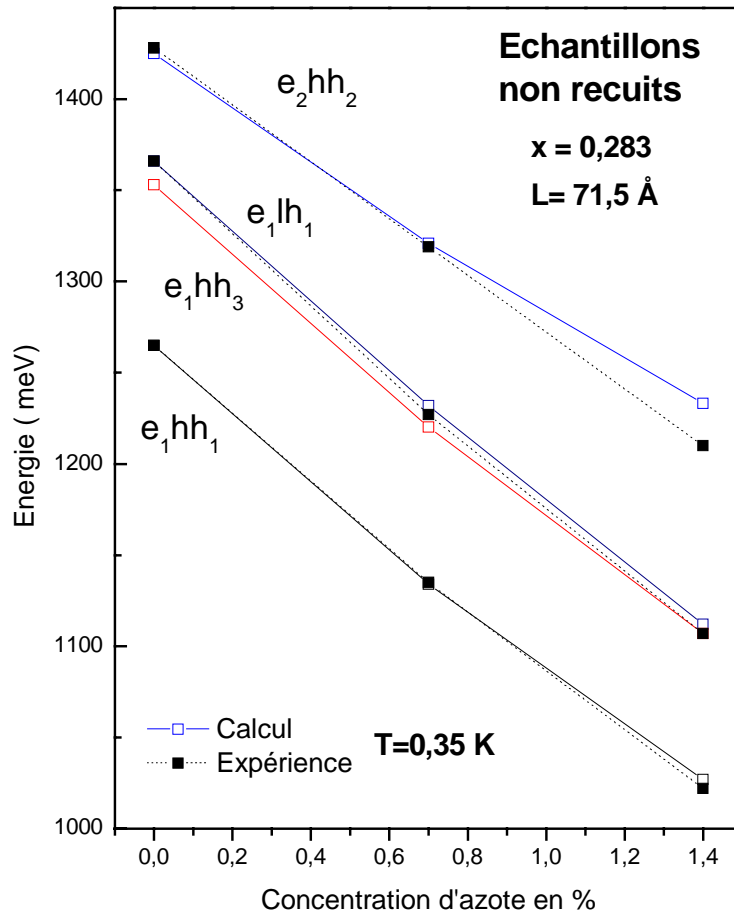


Figure 4.14 : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies des transitions interbandes dans les multipuits quantiques $Ga_{0,717}In_{0,283}As_{1-y}N_y/GaAs$ non recuits en fonction de la concentration en azote.

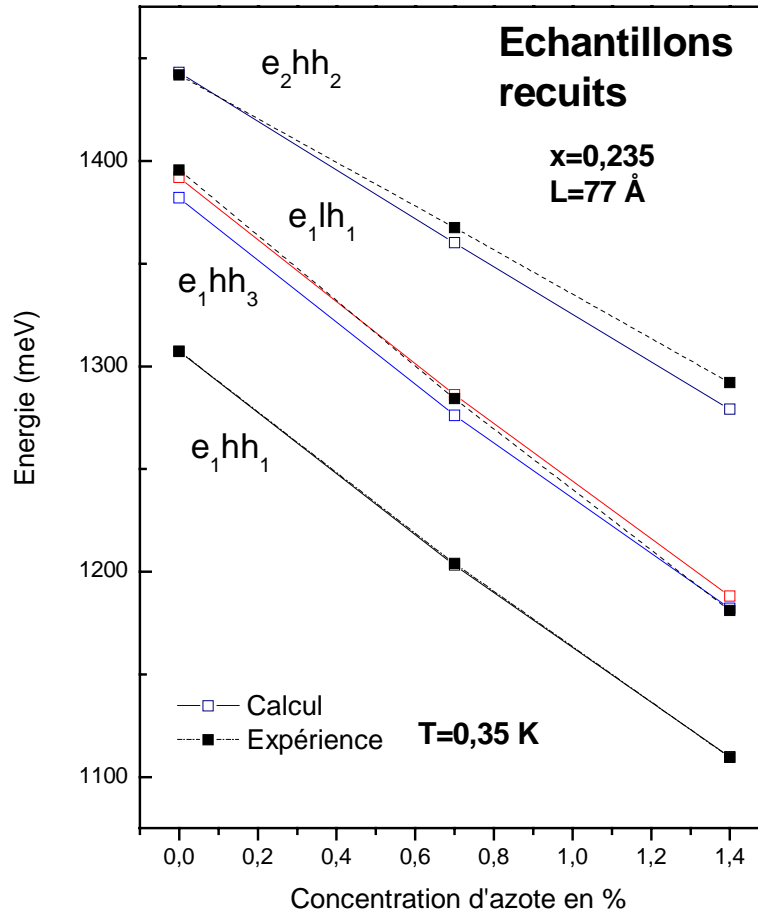


Figure 4.15 : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies des transitions interbandes dans les multipuits quantiques $Ga_{0,765}In_{0,235}As_{1-y}N_y/GaAs$ recuits en fonction de la concentration en azote.

Nous obtenons un bon accord entre les valeurs calculées des énergies de transition et celles obtenues expérimentalement. Cependant, nous avons dû utiliser deux jeux de paramètres (x , L) différents pour les échantillons recuits et non recuits, nous allons donc prendre en compte le phénomène d'interdiffusion In-Ga aux interfaces du GaInAs/GaAs qui se produit lors du recuit.

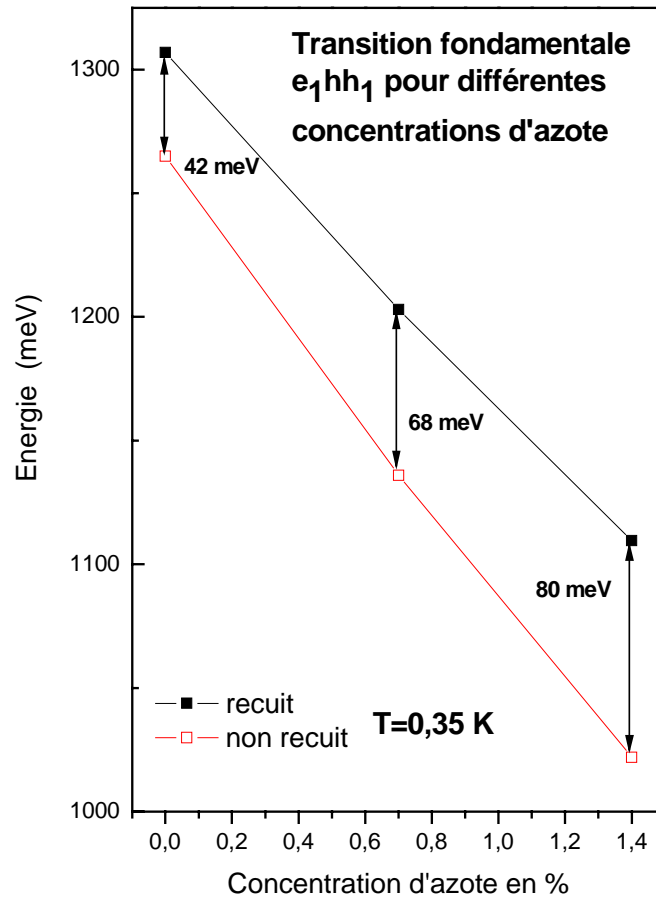


Figure 4.16 : Evolution de l'écart de la position en énergie de la transition fondamentale e_1hh_1 entre les échantillons recuits et non recuits.

Nous observons sur la figure 4.16 que l'écart entre les transitions fondamentales e_1hh_1 pour l'échantillon recuit et non recuit augmente avec la concentration d'azote : 42 meV, 68 meV et 80 meV respectivement pour 0%, 0,7% et 1,4% en concentration d'azote.

Le recuit favorise le phénomène d'interdiffusion indium-gallium [17], ce qui expliquerait le décalage vers le bleu observé même dans le cas de GaInAs. Dans les échantillons nitrurés, vient s'ajouter, le réarrangement de l'environnement de l'azote [11], qui affecte le potentiel du couplage et conduit à un écart plus grand entre les transitions interbandes dans les échantillons recuits et non recuits.

3.2 *Prise en compte de l'interdiffusion In-Ga dans GaInAs :*

3.2.1 *Introduction :*

L'interdiffusion est un processus thermique qui facilite le mouvement des atomes à travers l'interface d'une hétérostructure; un tel mouvement aura des répercussions à la fois sur la structure de bande et sur les propriétés optiques des puits quantiques.

Nous supposons que la diffusion concerne seulement les atomes de la colonne III (échange In-Ga), les atomes du groupe V ayant une diffusion négligeable, que cette diffusion est isotrope et que le coefficient de diffusion est indépendant des concentrations en indium et gallium.

Le processus d'interdiffusion d'atomes de la colonne III modifie la forme des interfaces et la composition du puits quantique et des barrières; ainsi les profils de potentiel du puits quantique initialement abrupts, s'adoucissent progressivement.

Nous considérons qu'à la température à laquelle les structures sont élaborées, les phénomènes de ségrégation d'indium sont très faibles [5]. Les puits sont donc supposés de forme abrupte avant le recuit. En utilisant la deuxième loi de Fick (annexe IV), le profil de la composition d'indium après diffusion est caractérisé par une longueur de diffusion $L_D = \sqrt{D.t}$ où D est le coefficient de diffusion et t la durée du recuit. Le coefficient D s'exprime en fonction de la température du recuit selon la formule suivante [17]:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (4.10)$$

D_0 est une constante, E_A représente l'énergie d'activation thermique, $k_B T$ est l'énergie thermique.

Pour un simple puits quantique GaInAs/GaAs avec une fraction molaire nominale donnée par x_0 , le profil de composition en indium est donné par la relation suivante [18] :

$$x(z) = \left[\operatorname{erf}\left(\frac{L+2z}{4L_D}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{L-2z}{4L_D}\right) \right] \cdot \frac{x_0}{2} \quad (4.11)$$

Où L est l'épaisseur du puits avant recuit, z représente l'axe de croissance de la structure sachant que le puits quantique est centré en $z = 0$.

Le fonction erf est la fonction erreur définie par l'intégrale suivante :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

3.2.2 La forme du potentiel :

Le calcul du profil de composition d'indium à partir de la formule 4.11, avec une composition initiale $x_0 = 0,283$ et une épaisseur de puits $L = 71,5 \text{ \AA}$ est schématisé sur la figure 4.17 pour une longueur de diffusion $L_D = 14,5 \text{ \AA}$.

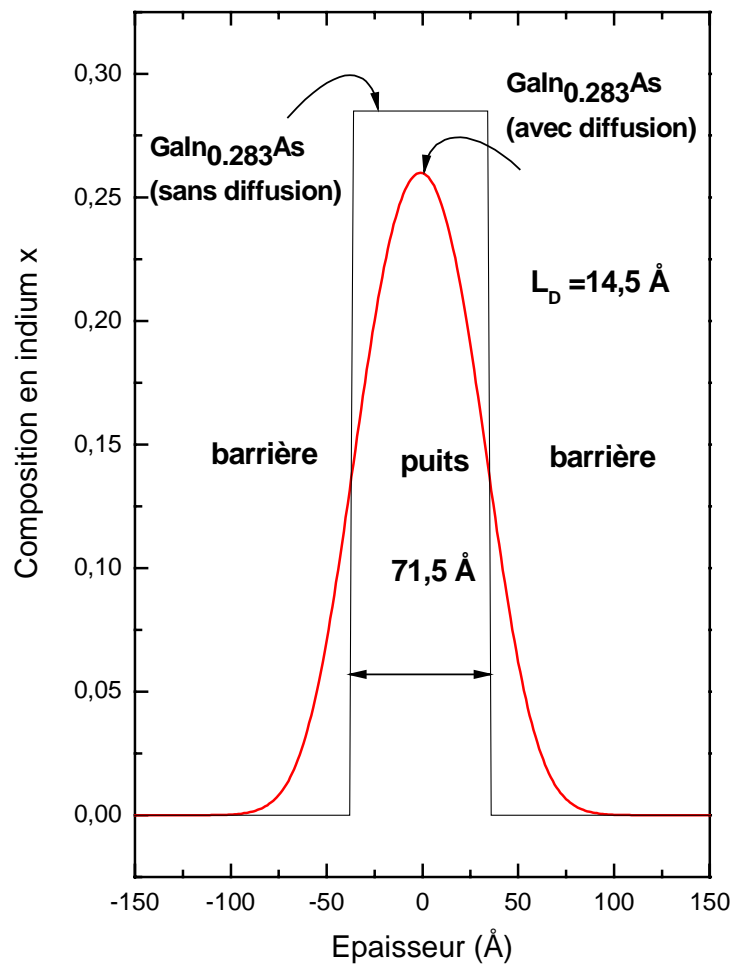


Figure 4.17 : Profil de la composition d'indium avant et après interdiffusion indium-gallium dans un puits quantique $\text{Ga}_{0,717}\text{In}_{0,283}\text{As}/\text{GaAs}$ d'épaisseur initiale de $71,5 \text{ \AA}$.

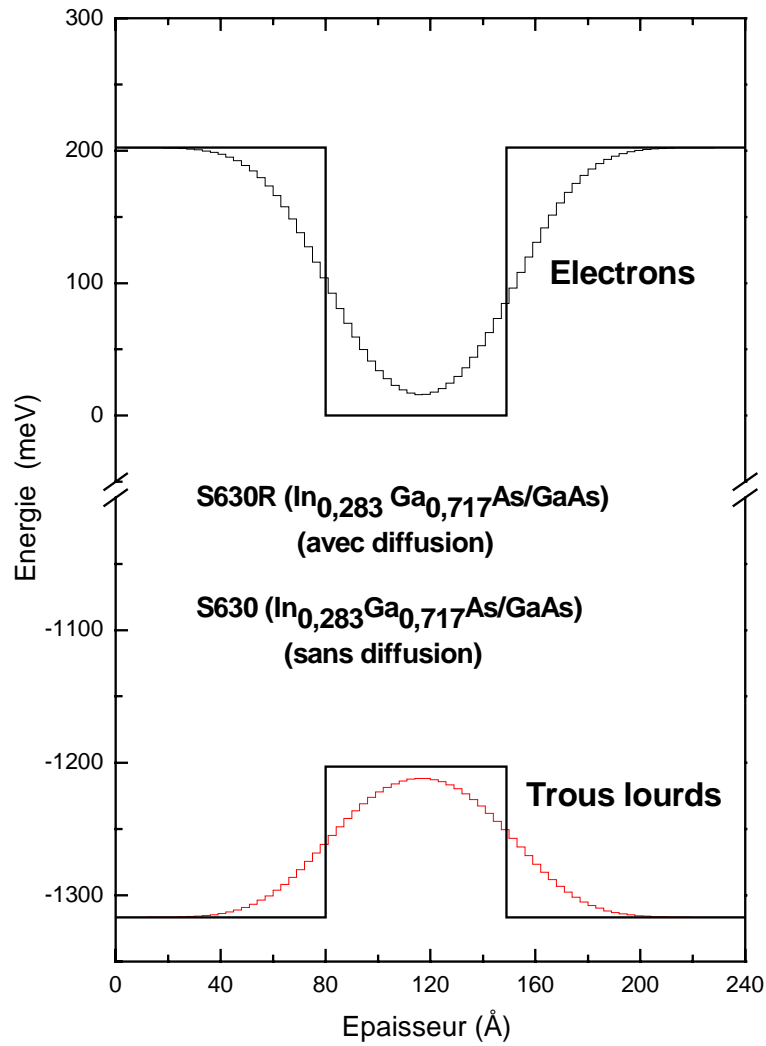


Figure 4.18 : Profil de potentiel (électrons et trous lourds) de la structure $Ga_{0,717}In_{0,283}As/GaAs$ sans interdiffusion et avec interdiffusion In-Ga (S630-S630R).

Les figure 4.18 et 4.19 détaillent les profils de potentiel des bandes de conduction et de valence de la structure en prenant en compte le profil de composition après diffusion.

Nous constatons donc, après interdiffusion, une forme graduelle du potentiel des différentes bandes et une diminution de la composition d'indium maximale qui sont à l'origine du décalage vers le bleu des transitions optiques.

Le formalisme des matrices de transfert exposé dans l'annexe II, nous permet de calculer les niveaux d'énergie dans un puits quantique quelconque. Le profil de composition d'indium après interdiffusion, calculé ci-dessus, sera discrétisé en fonction de l'épaisseur.

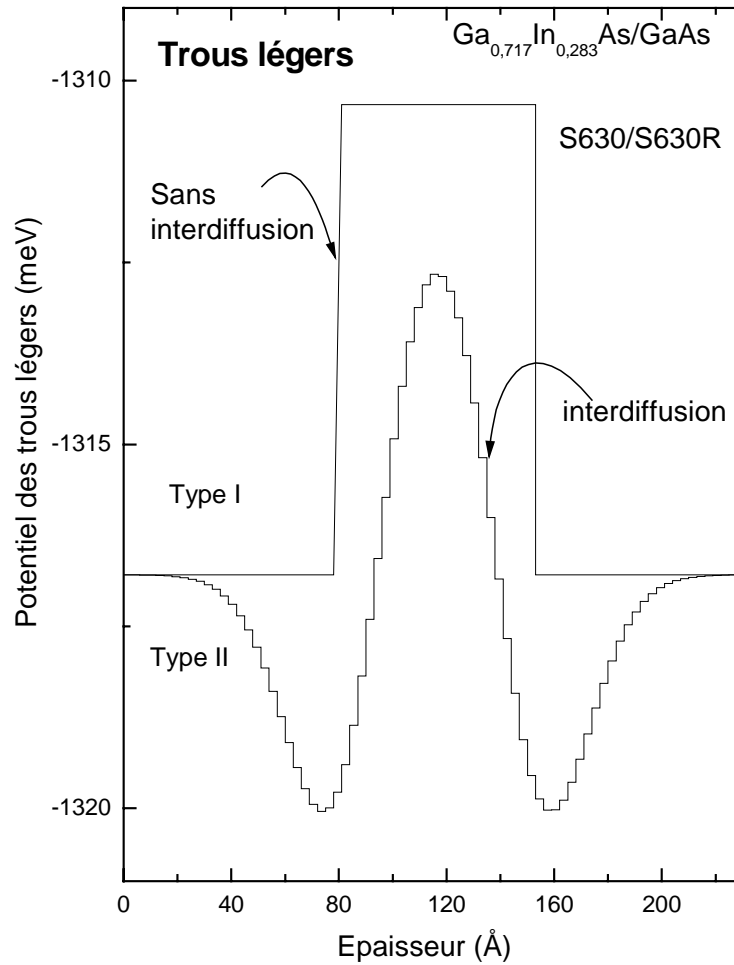


Figure 4.19 : Profil du potentiel de la bande de valence des trous légers des échantillons S630 et S630R avec et sans interdiffusion indium-gallium.

En l'absence d'interdiffusion et dans le cadre du modèle utilisé pour décrire le système GaInAs/GaAs, les trous légers sont de type II pour $x < 0,17$ et de type I pour $x > 0,17$.

Le phénomène d'interdiffusion a pour conséquence de diminuer la localisation des trous légers dans le puits de GaInAs pour $x > 0,17$; la figure 4.19 montre cet effet pour $x = 0,283$. Pour effectuer les calculs, nous avons considéré l'hétérostructure GaAs (200Å)/GaInAs (71,5Å)/GaAs (200 Å). Sur les figures 4.18 et 4.19 la partie centrale entourant le puits est représentée, l'origine des épaisseurs est prise à l'une des extrémités de la zone de diffusion.

3.2.3 Les énergies des transitions interbandes :

Les niveaux d'énergie et l'allure des fonctions enveloppes sont présentés sur les figures 4.20; l'origine de l'axe z est le même que dans le cas de la figure 4.19.

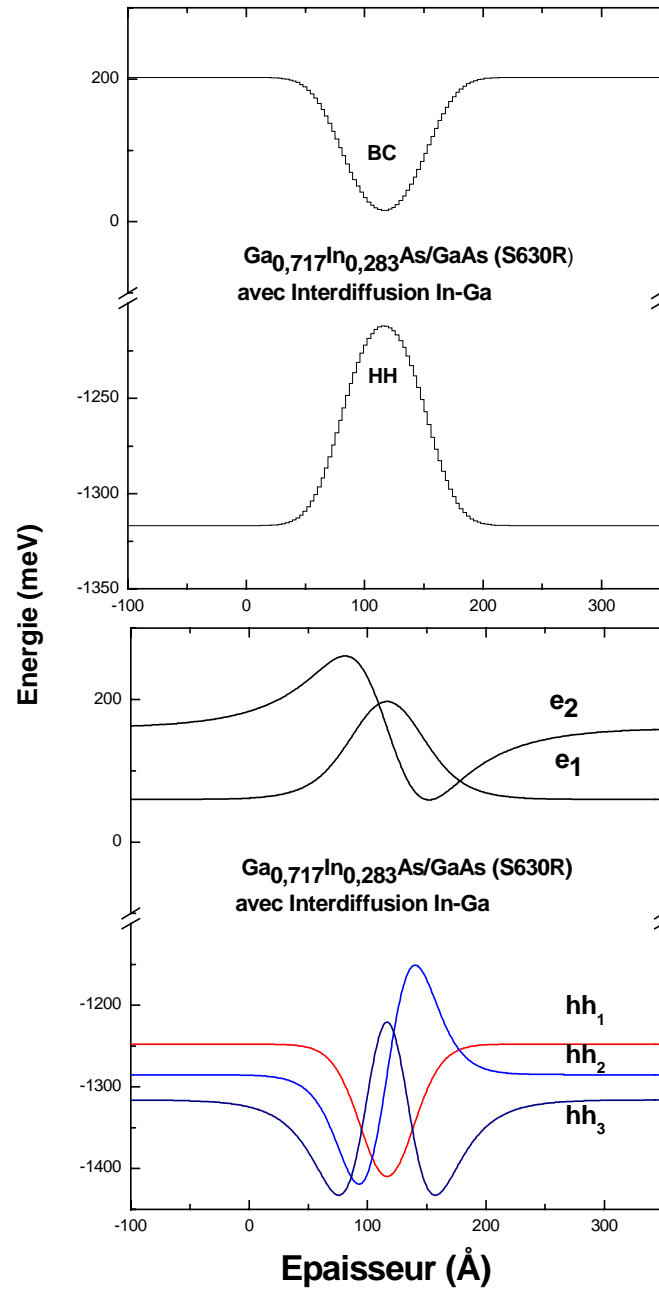


Figure 4.20 : Représentation des fonctions d'onde dans l'échantillon S630R après interdiffusion indium-gallium.

Le niveau d'énergie e_2 est presque résonant avec le bas de la bande de conduction des barrières. Ceci est dû à un faible confinement des électrons dans une structure à puits quantiques GaInAs/GaAs surtout pour des compositions autour de 0,283.

La présence d'une barrière de type II pour les trous légers après interdiffusion indium gallium (figure 4.19), pose problème pour le calcul des niveaux d'énergie de ce type de

porteurs. Un calcul autocohérent serait donc nécessaire dans ce cas de figure, cependant pour simplifier nous garderons pour le calcul des niveaux d'énergie des trous légers, la même forme du potentiel que celle des trous légers dans GaInAs non recuit (S630 sans interdiffusion).

Les résultats de l'ajustement des transitions sont répertoriés dans les tableaux 4.5 et 4.6 pour les échantillons recuits et non recuits. Les transitions e_3hh_1 et e_3hh_3 sont aussi des transitions autorisées, bien que le recouvrement des fonctions d'onde impliquées soit assez faible. Nous ne les avons pas observées sur les spectres expérimentaux, ainsi nous avons choisi de ne pas les mentionner.

Les paramètres ajustables sont la composition en indium et l'épaisseur du puits pour l'échantillon non recuit. Les valeurs obtenues sont $x = 0,283$ et $L = 71,5 \text{ \AA}$, elles s'écartent peu des valeurs nominales. Ensuite pour l'échantillon recuit, ces valeurs sont conservées et la longueur de diffusion est le seul paramètre ajustable; la valeur qui permet d'ajuster au mieux les transitions expérimentales est $L_D = 14,5 \text{ \AA}$.

Finalement, les valeurs des énergies des transitions expérimentales de l'échantillon avant et après recuit sont mieux reproduites en simulant l'interdiffusion In-Ga. Le nombre de paramètres ajustables est réduit, puisque nous passons de quatre paramètres ajustables ($x_{\text{non recuit}}$, $L_{\text{non recuit}}$, x_{recuit} , L_{recuit}) à trois ($x_{\text{non recuit}}$, $L_{\text{non recuit}}$, $L_{\text{Diffusion}}$).

S630	x= 0,283; L= 71,5 Å	
	Exp	Th
e₁hh₁ (meV)	1265 (±0,5)	1265
e₁hh₃ (meV)		1353
e₁lh₁ (meV)	1366,5 (±0,5)	1366
e₂hh₂ (meV)	1427 (±0,5)	1425

S630R	x= 0,283; L= 71,5 Å; L_D= 14,5 Å	
	Exp	Th
e₁hh₁ (meV)	1307 (±0,5)	1307
e₁hh₃ (meV)		1376
e₁lh₁ (meV)	1395,5 (±0,5)	1393
e₂hh₂ (meV)	1442 (±0,5)	1445

Tableaux 4.5 et 4.6 : Résultats de l'ajustement des spectres d'AODT des échantillons S630 (non recuit) S630R (recuit), pour $x=0,283$ et $L=71,5$ Å avec une longueur de diffusion de $14,5$ Å dans le cas du S630R.

Sachant que le coefficient de diffusion dépend essentiellement du couple température-durée du recuit [17] et conformément aux conditions du recuit des multipuits quantiques GaInAs/GaAs communiquées par l'équipe de croissance (température de recuit 730°C, durée

de recuit 30 s) nous obtenons un coefficient de diffusion $D = 7,0.10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$. Il se situe dans la plage des valeurs du coefficient de diffusion calculées par Grenouillet [17]. La longueur de diffusion obtenue est aussi en accord avec les résultats de Li et coll [19] qui prédisent une longueur de diffusion pour les structures à puits quantiques GaInAs/GaAs entre 10-20 Å pour des temps et des températures du même ordre.

3.3 Prise en compte de l'interdiffusion In-Ga dans GaInAsN :

3.3.1 Modifications apportées par rapport à GaInAs :

Lorsque l'on incorpore de l'azote dans GaInAs/GaAs, l'intensité de luminescence diminue du fait de l'augmentation des centres non radiatifs. Afin d'éliminer ces défauts et augmenter l'efficacité radiative, un recuit post-croissance est nécessaire. Toutefois ce recuit thermique, bien qu'il améliore la qualité optique du signal en augmentant de presque 100 fois l'intensité de PL, induit un décalage de l'émission vers le bleu. Peng et coll attribuent l'apparition de ce décalage vers le bleu à deux facteurs essentiels [20]:

- L'interdiffusion des atomes à l'interface de GaInAsN/GaAs, essentiellement des éléments de la colonne III [21].
- Le réarrangement de l'environnement de l'azote. Ce réarrangement a été modélisé par Kim et coll [22] et Klar et coll l'ont validé expérimentalement [23].

La plupart des travaux qui tentent d'expliquer le décalage vers le bleu suite au recuit post-croissance attribuent son origine à l'un des deux facteurs. Il apparaît donc légitime que nous tenions compte des deux phénomènes à la fois afin d'appréhender le mécanisme du recuit du point de vue le plus large qui soit.

Il a été établi que la diffusion d'azote hors du puits est négligeable [17]. La composition en indium et épaisseur du puits non recuit seront fixées par les valeurs trouvées pour GaInAs non recuit. L'azote pourra entraîner une modification de la longueur de diffusion de l'indium L_D . Par conséquent, les deux paramètres ajustables de notre modèle seront la longueur de diffusion L_D et le potentiel de couplage C_{NM} .

3.3.2 Résultats et discussions :

Nous avons choisi de ne présenter sur les figures que les résultats de la prise en compte de l'interdiffusion indium-gallium sur l'échantillon dont la concentration en azote (S629-S629R) est la plus élevée car pour la composition intermédiaire le comportement est similaire.

Nous observons que la hauteur du potentiel de la bande de valence des trous légers des échantillons S629/S629R connaît une augmentation qui permet d'obtenir un meilleur confinement des porteurs comme le montre la figure 4.21.

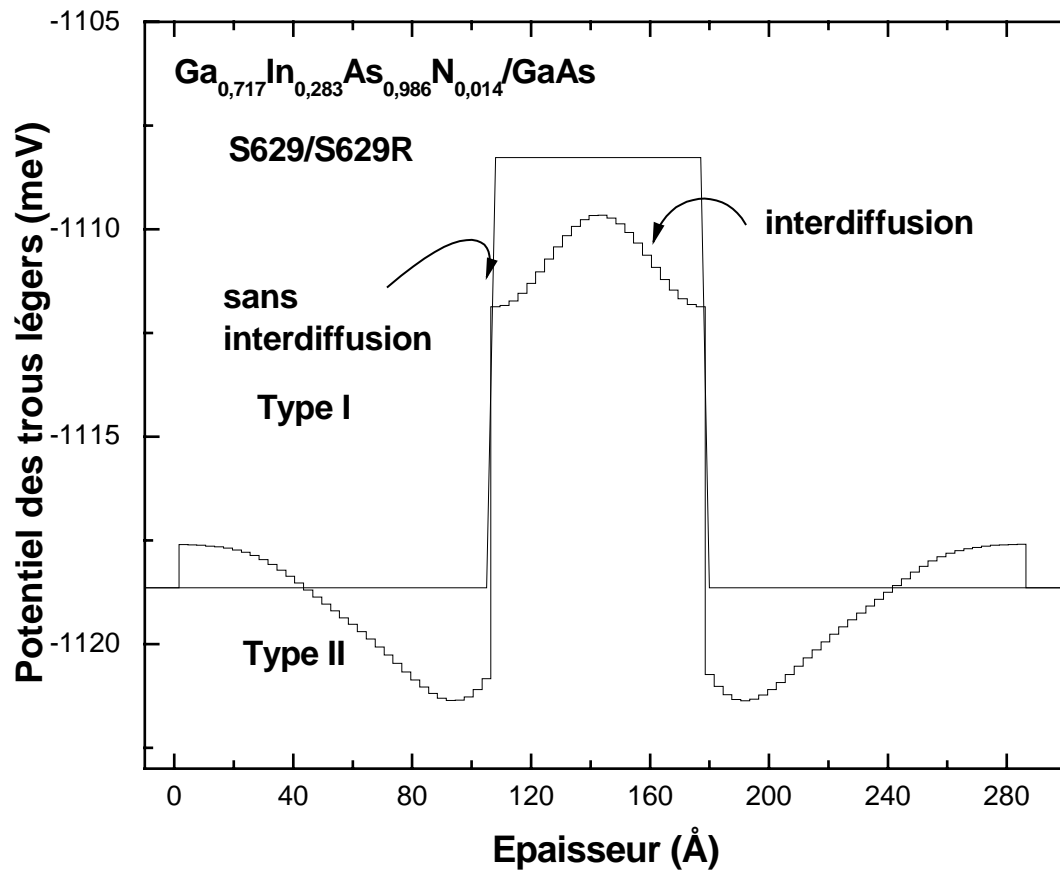


Figure 4.21 : Profil du potentiel de la bande de valence des trous légers des échantillons S629R/S629 avec et sans interdiffusion indium-gallium.

Les niveaux des énergies de confinement ainsi que les fonctions d'onde dans le puits sont représentés sur la figure 4.22 .

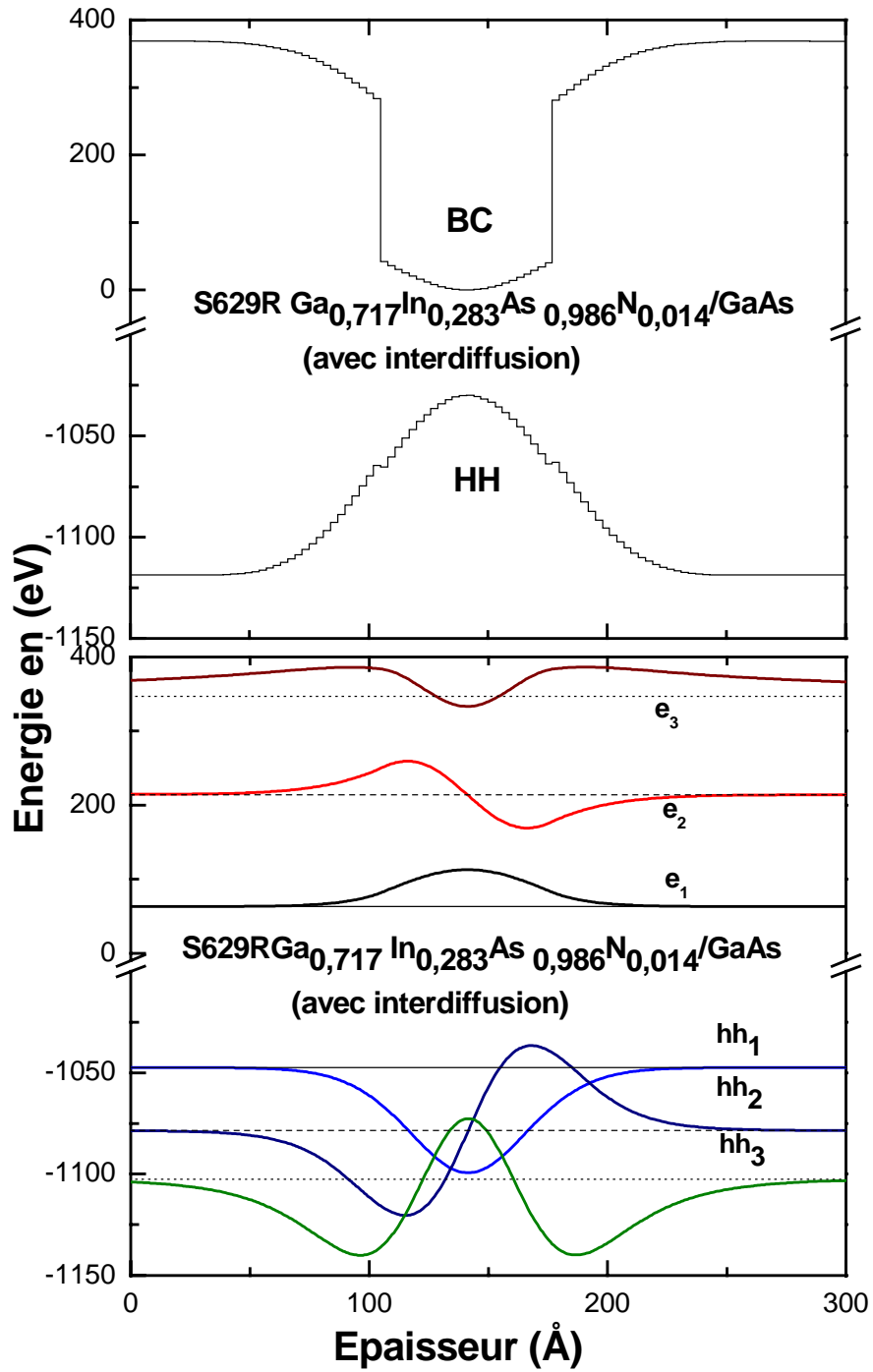


Figure 4.22 : Représentation des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des électrons et des trous lourds dans l'échantillon S629R après interdiffusion indium-gallium.

D'après le calcul des niveaux des énergies de confinement dans le puits, l'introduction d'une quantité d'azote de 0,7% à 1,4%, permet à un troisième niveau de confinement des électrons d'émerger. Ce niveau est d'autant plus confiné que la concentration en azote

augmente. Cependant la transition excitonique impliquant ce niveau d'énergie n'a pas pu être observée expérimentalement.

Les deux tableaux ci-dessous 4.7 et 4.8 regroupent les différentes valeurs théoriques et expérimentales obtenues sur les multipuits quantiques S630/S630R, S626/S626R et S629/S629R sans recuit et avec recuit..

Echantillons non recuits (x=0,283; L=71,5 Å)						
	S630; y=0%		S626; y=0,7%		S629; y=1,4%	
	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th
e₁hh₁ (meV)	1265 (±0,5)	1265	1135,5 (±1)	1134	1030 (±2)	1027
e₁hh₃ (meV)		1353		1220		1107
e₁lh₁ (meV)	1366,5 (±0,5)	1366	1227 (±2)	1232	1113 (±3)	1112
e₂hh₂ (meV)	1427 (±0,5)	1425	1319 (±2)	1321	1217 (±3)	1233
C_{NM} (meV)	0		2970		3140	

Echantillons recuits (x=0,283; L=71,5 Å)						
	S630R; y=0%; L_D=14,5Å		S626R; y=0,7%; L_D=18 Å		S629R; y=1,4%; L_D=19 Å	
	Exp	Th	Exp	Th	Exp	Th
e₁hh₁ (meV)	1307,2 (±0,5)	1307	1203,8 (±0,5)	1204	1109,5 (±0,5)	1110,5
e₁hh₃ (meV)		1376		1263		1165
e₁lh₁ (meV)	1395,5 (±0,5)	1393	1284,2 (±0,5)	1280	1181 (±2)	1181
e₂hh₂ (meV)	1441,8 (±0,5)	1445	1367,5 (±2)	1368	1292 (±2)	1294
C_{NM} (meV)	0		2720		2870	

Tableau 4.7 et 4.8 : Récapitulatif des résultats de l'ajustement des transitions interbandes dans les échantillons non recuits et recuits en utilisant la modélisation de l'absorption suivant le modèle B pour les échantillons nitrurés et en tenant compte de l'effet d'interdiffusion indium-gallium dans le cas des échantillons recuits.

Il apparaît clair qu'en tenant compte du phénomène de diffusion un meilleur ajustement des transitions interbandes est obtenu.

Par ailleurs, la comparaison entre les puits avec azote et sans azote, nous laisse penser que pour des conditions de recuits courts (30s), l'interdiffusion In-Ga est augmentée par l'incorporation d'azote, la longueur de diffusion pour l'échantillon S626R ($\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.993}\text{N}_{0.007}/\text{GaAs}$) est de 18 Å et de 19 Å pour l'échantillon S629R ($\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.993}\text{N}_{0.014}/\text{GaAs}$), alors qu'elle est de 14,5 Å pour l'échantillon S630R ($\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.993}/\text{GaAs}$).

Ce phénomène d'interdiffusion In-Ga induit par un recuit post-croissance affectera inévitablement l'environnement de l'azote. Kim et coll [22] et récemment Lordi et coll [24] ont conclu que le recuit entraîne un changement des configurations de liaison dans le système (Ga,In)(As,N); ce changement de l'environnement de l'azote expliquerait la variation des valeurs du potentiel du couplage C_{NM} .

Nous constatons à partir des valeurs du C_{NM} issues des tableaux 4.7 et 4.8 entre les échantillons recuits et non recuits (S626-S626R) et (S629-S629R), une diminution de ce paramètre avec le recuit. Cependant, cette diminution reste faible par rapport aux calculs que nous avons fait précédemment sans tenir compte du phénomène d'interdiffusion In-Ga.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, la diminution du potentiel de couplage de l'azote résulte du changement dans l'environnement de l'azote, sachant que le recuit favorise la formation des liaisons In-N en remplacement des liaisons In-As [24,25]. L'énergie de la liaison In-N est de 1,93 eV alors que celle d'In-As est de 1,55 eV [22]. Nous pouvons donc affirmer que plus l'échantillon subit un recuit post-croissance plus des atomes d'indium s'approchent des atomes d'azote en diminuant les valeurs du potentiel de couplage C_{NM} .

En conclusion, nous avons donc pu ajuster les énergies des transitions interbandes dans les puits quantiques GaInAs(N)/GaAs en tenant compte de l'effet d'interdiffusion indium-gallium. Le décalage vers le bleu de l'émission induit par l'interdiffusion indium-gallium a été mis à profit par Chan et coll [18] pour ajuster les longueurs d'onde d'émission. Par exemple, une couche de $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{As}_{0,96}\text{N}_{0,04}$ qui émettait au départ à $1,371\ \mu\text{m}$ (0,905 eV) voit après interdiffusion sa longueur d'onde d'émission passer à $1,248\ \mu\text{m}$ (0,994 eV), alors que pour une couche de $\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{As}_{0,96}\text{N}_{0,04}$ l'émission varie de $1,605\ \mu\text{m}$ (0,773 eV) à $1,394\ \mu\text{m}$ (0,89 eV) pour une longueur de diffusion qui varie entre 0 et $15\ \text{\AA}$.

Nous avons vu que l'incorporation de l'azote accompagnée par un recuit court ne freine pas cette interdiffusion; au contraire elle perdure et la longueur de diffusion continue d'augmenter. D'un autre côté, pour les puits avec azote vient s'ajouter un réarrangement de l'environnement de l'azote qui agit principalement sur le potentiel de couplage C_{NM} en le diminuant; cette chute s'explique par le biais d'un passage de liaisons In-As aux liaisons In-N beaucoup plus fortes.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux forces d'oscillateur des différents excitons présents dans le puits et aux modifications qu'elles peuvent subir lors de l'incorporation de l'azote.

3.4 Paramètres optiques du GaInAsN :

Les tableaux 4.8 et 4.9 regroupent les valeurs expérimentales et valeurs calculées des forces d'oscillateurs, des paramètres d'élargissement et des coefficients d'absorption bande à bande des transitions observées dans les puits des échantillons étudiés recuits et non recuits.

Les forces d'oscillateur des excitons, les paramètres d'élargissement ainsi que les coefficients d'absorption bande à bande sont des paramètres importants et déterminants pour les propriétés optiques d'un semiconducteur en vue d'applications en optoélectronique.

Echantillons non recuits (x=0,283; L=71,5 Å)									
	S630; y=0%			S626; y=0,7%			S629; y=1,4%		
	Exp	Th(Lutt)	Th(Fore)	Exp	Th(Lutt)	Th(Fore)	Exp	Th(Lutt)	Th(Fore)
$A(e_1hh_1)$ (meV ²)	17500	11089	13901	19300	13621	17213	14800	15240	19228
$A(e_1hh_3)$ (meV ²)		253	311		79	98		22	26
$A(e1lh_1)$ (meV ²)	5800	2238	2238	5500	2826	2826	2700	2779	2779
$A(e_2hh_2)$ (meV ²)	6700	6450	10539	7700	10181	16829	15500	11688	19156
$\sigma(e1hh1)$ (meV)	2,5			10				15	
$\sigma(e1lh1)$ (meV)	5,5			11,5				15	
$\sigma(e2hh2)$ (meV)	5			15				24,5	
$\alpha(e1hh1)$ (Å ⁻¹)	1,20.10 ⁻⁴	5,12.10 ⁻⁵	6,37.10 ⁻⁵	1,70.10 ⁻⁴	6,05.10 ⁻⁵	7,02.10 ⁻⁵	1,43.10 ⁻⁴	6,68.10 ⁻⁵	7,75.10 ⁻⁴
$\alpha(e1hh3)$ (Å ⁻¹)		1,25.10 ⁻⁶	1,75.10 ⁻⁶		3,90.10 ⁻⁷	5,04.10 ⁻⁷		1,05.10 ⁻⁷	1,49.10 ⁻⁷
$\alpha(e1lh1)$ (Å ⁻¹)	9,50.10 ⁻⁵	9,25.10 ⁻⁶	9,25.10 ⁻⁶	7,90.10 ⁻⁵	1,23.10 ⁻⁵	1,23.10 ⁻⁵	6,70.10 ⁻⁵	1,17.10 ⁻⁵	1,17.10 ⁻⁵
$\alpha(e2hh2)$ (Å ⁻¹)	4.10 ⁻⁵	3,39.10 ⁻⁵	4,77.10 ⁻⁵	2,10.10 ⁻⁵	4,94.10 ⁻⁵	7,03.10 ⁻⁵	6,80.10 ⁻⁵	5,51.10 ⁻⁵	7,82.10 ⁻⁵

Echantillons recuits (x=0,235; L=77 Å)									
	S630R; y=0%			S626R; y=0,7%			S629R; y=1,4%		
	Exp	Th(Lutt)	Th(Fore)	Exp	Th(Lutt)	Th(Fore)	Exp	Th(Lutt)	Th(Fore)
$A(e_1hh_1)$ (meV ²)	17700	10177	12150	18900	12422	14867	17300	13787	16422
$A(e_1hh_3)$ (meV ²)		229	275		73	91		18	21
$A(e1lh_1)$ (meV ²)	7000	1521	1521	4300	2460	2460	3700	2752	2752
$A(e_2hh_2)$ (meV ²)	7200	6179	9721	10100	9643	15283	11300	11111	17507
$\sigma(e1hh1)$ (meV)	4,7			6				7	
$\sigma(e1lh1)$ (meV)	5,7			7,3				8,5	
$\sigma(e2hh2)$ (meV)	4			8,5				12,5	
$\alpha(e1hh1)$ (Å ⁻¹)	1,10.10 ⁻⁴	4,77.10 ⁻⁵	5,37.10 ⁻⁵	1,33.10 ⁻⁴	5,55.10 ⁻⁵	6,28.10 ⁻⁵	1,56.10 ⁻⁴	6,16.10 ⁻⁵	6,98.10 ⁻⁴
$\alpha(e1hh3)$ (Å ⁻¹)		1,16.10 ⁻⁶	1,57.10 ⁻⁶		3,58.10 ⁻⁷	5.10 ⁻⁷		8,97.10 ⁻⁸	1,26.10 ⁻⁷
$\alpha(e1lh1)$ (Å ⁻¹)	8,50.10 ⁻⁵	3,90.10 ⁻⁶	3,90.10 ⁻⁶	5,35.10 ⁻⁵	1,13.10 ⁻⁵	1,23.10 ⁻⁵	7,45.10 ⁻⁵	1,30.10 ⁻⁵	1,30.10 ⁻⁵
$\alpha(e2hh2)$ (Å ⁻¹)	6.10 ⁻⁵	3,26.10 ⁻⁵	4,48.10 ⁻⁵	7,75.10 ⁻⁵	4,64.10 ⁻⁵	6,54.10 ⁻⁵	4,20.10 ⁻⁵	5,26.10 ⁻⁵	7,37.10 ⁻⁵

Tableaux 4.8 et 4.9 : Valeurs expérimentales et théoriques de A, σ et α des échantillons non recuits et recuits, calculée par le modèle B.

3.4.1 Forces d'oscillateur :

Les forces d'oscillateur dépendent principalement : de l'épaisseur du puits, des masses effectives des porteurs dans le plan de la couche, et du recouvrement de leurs fonctions d'onde.

Puisque on suppose que la bande de conduction est isotrope, la masse effective des électrons dans le plan de la couche est la même que dans l'axe de croissance, elle est donc calculée selon le modèle B présenté dans le chapitre précédent.

La masse effective des trous dans le plan de la couche est évaluée pour GaInAs selon la même procédure que celle utilisée par Monier [1] et elle n'est pas modifiée pour les échantillon GaInAsN en accord avec les hypothèse selon laquelle l'azote n'a pas d'effet sur le sommet de la bande de valence. Deux méthodes d'estimation des masses effectives des trous pour GaInAs sont connues, en utilisant les paramètres de Luttinger [5,26] et celle de Foreman [27].

Selon Luttinger, les masses effectives des trous dans le plan de la couche s'expriment de la façon suivante :

$$\begin{aligned} m_{hh//} &= \frac{m_0}{\gamma_1 + \gamma_2} = 0,043 m_0 \text{ pour } x = 25\%, \text{ valable pour } hh_1, hh_2 \\ m_{lh//} &= \frac{m_0}{\gamma_1 - \gamma_2} = 0,103 m_0 \text{ pour } x = 25\% \end{aligned} \quad (4.12)$$

Un modèle analytique proposé par Foreman [27] décrit la structure de bande de valence sous l'effet d'une contrainte compressive en incluant les effets de potentiel d'une barrière finie, l'anisotropie de la bande de valence et la non-parabolicité des sous bandes de valence. Des calculs effectuées par Foreman sur des puits quantiques GaInAs/GaAs d'épaisseur de 70 Å ont permis de prédire l'évolution des masses effectives des trous en $k_{//} \neq 0$ et de rendre compte de la non parabolicité des bandes.

Foreman a pu tracer la variation de la masse effective dans le plan de la couche pour les niveaux HH_1 et HH_2 dans un puits de GaInAs/GaAs de 70 Å en fonction de la concentration en indium. Nous en avons extrait les valeurs qui correspondent aux concentrations d'indium de nos échantillons. La masse effective dans le plan pour le premier niveau des trous-lourds hh_1 est de l'ordre de $0,1 m_0$ et celle du deuxième niveau des trous-lourds hh_2 est de $0,2 m_0$. Concernant les trous légers, comme nous ne disposons pas de valeurs relatives au modèle de Foreman, nous avons gardé la même masse longitudinale que celle calculée avec les paramètres de Luttinger.

Les valeurs calculées sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues à partir des spectres d'AODT sur les multipuits quantiques. Le modèle de calcul utilisé est toujours le modèle B que nous avons présenté au chapitre précédent.

A partir des valeurs de A expérimentales et théoriques, nous avons pu tracer la figure 4.23 pour illustrer l'évolution des forces d'oscillateur des différentes transitions excitoniques.

L'incertitude dans la détermination expérimentale de A est estimée à $\pm 15\%$, cette valeur reflète la précision de l'ajustement des spectres.

Les valeurs théoriques sont plus faibles que les valeurs expérimentales. L'écart augmente lorsque nous considérons successivement e_2hh_2 , e_1lh_1 et e_1hh_1 .

Compte tenu des incertitudes expérimentales, la transition e_2hh_2 est assez bien reproduite.

Nous constatons que les valeurs calculées des forces d'oscillateur de la transition e_1lh_1 sont plus proches de l'expérience pour les échantillons contenant de l'azote. Ceci peut s'expliquer à l'aide des figures 4.19 et 4.21 représentant la forme du potentiel (avec interdiffusion In-Ga) "vu" par les trous légers. Notre modèle de calcul des fonctions d'onde remplace cette forme exacte par la forme carrée du potentiel sans interdiffusion.

Le décalage entre le niveau des trous légers dans le puits et le sommet de la bande de valence étant faible, les fonctions d'onde des trous légers sont susceptibles de s'étendre dans la barrière et leur calcul nécessite une méthode plus élaborée que celle que nous avons utilisée [1,28]. L'écart entre la forme "exacte" du potentiel et une forme carrée "suffisamment profonde" est le plus grand pour le puits sans azote. D'autre part, la transition e_1hh_3 est d'une énergie très voisine de celle de e_1lh_1 . Les valeurs expérimentales que nous avons attribuées à e_1lh_1 peuvent contenir une contribution faible de e_1hh_3 .

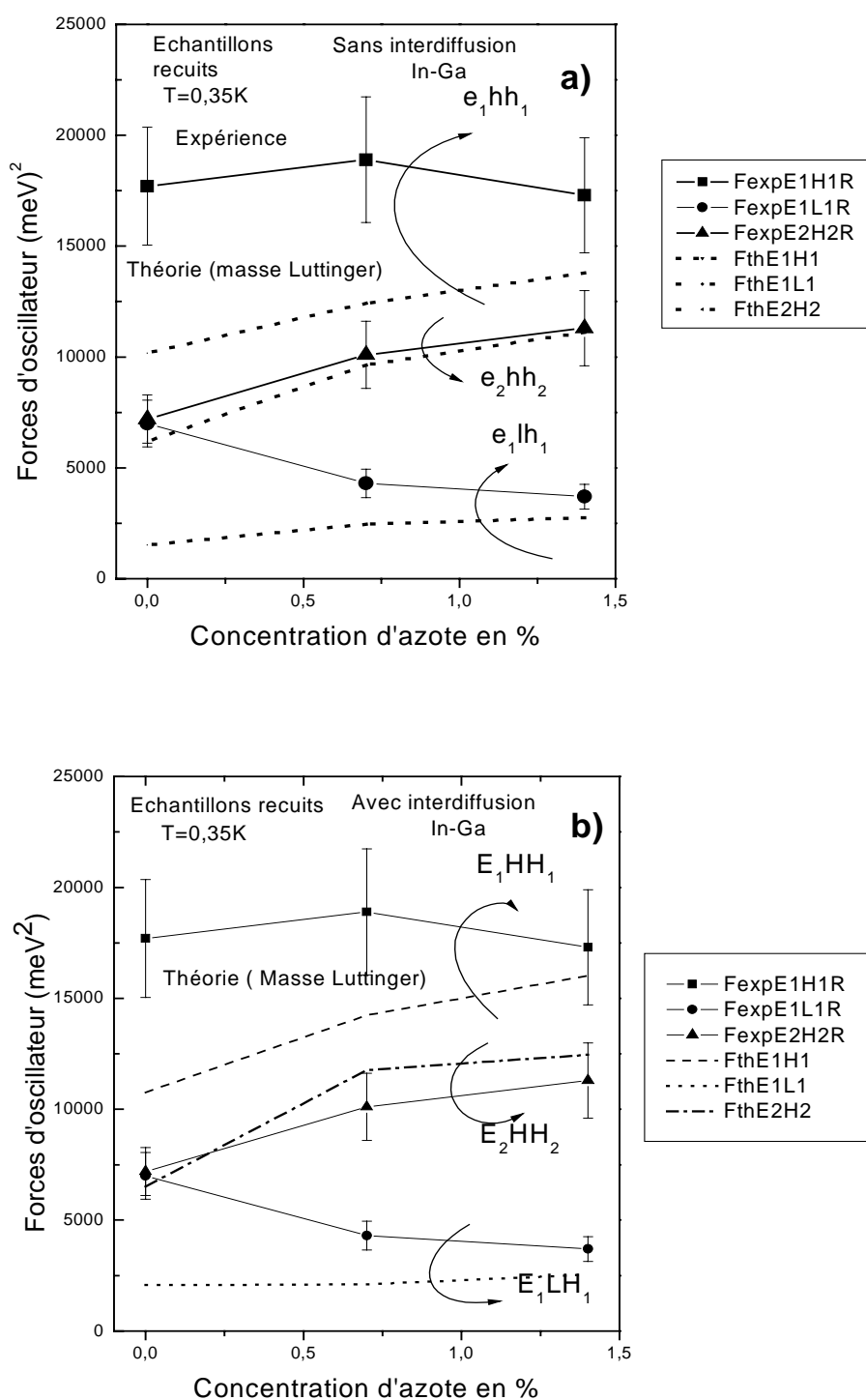


Figure 4.23 : Evolution des forces d'oscillateur expérimentales et théoriques (masse longitudinale calculée à partir des paramètres de Luttinger) en fonction de la concentration d'azote, a) sans interdiffusion In-Ga, b) avec interdiffusion In-Ga.

La diminution des valeurs de la force expérimentale de e_1lh_1 en fonction de l'azote s'explique en terme d'une diminution de recouvrement des fonctions d'ondes impliquées dans la transition. En effet, l'augmentation de la concentration en azote affecte beaucoup le niveau des électrons par le biais d'un confinement meilleur des électrons, tandis que son impact sur la bande des trous légers se manifeste par une diminution de l'extension de la fonction d'onde mais pas assez pour augmenter le recouvrement.

L'écart entre valeurs calculées et expérimentales des forces d'oscillateur est le plus manifeste sur la transition e_1hh_1 . Notre calcul considère les puits quantiques comme indépendants, séparés par des barrières infinies. A posteriori, nous avons justifié cette hypothèse en comparant l'extension calculée des fonctions d'onde représentée sur les figures 4.20 et 4.22 et en la comparant à la demi-largeur de la barrière.

Nous remarquons cependant que la prise en compte du phénomène d'interdiffusion indium-gallium conduit à des valeurs calculées un peu plus proches des valeurs expérimentales. Si nous ne tenons pas compte de l'interdiffusion, l'ajustement des énergies des transitions nous conduit à une largeur de puits plus importante (77 Å), ce qui réduit les valeurs calculées de A . Le phénomène d'interdiffusion In-Ga que nous avons mis en évidence en comparant les échantillons recuits et non recuits crée des interfaces graduelles entre puits et barrières. Des interfaces graduelles peuvent aussi se former pendant la croissance par un effet cinétique de ségrégation d'indium [1]. Tenir compte de la ségrégation d'indium provoque une augmentation de la force d'oscillateur calculée d'environ 10 % [29] et cela pourrait affecter à la fois les échantillons recuits et non recuits.

Nous pouvons relever à partir des valeurs expérimentales des forces d'oscillateur de la transitions e_1hh_1 dans les tableaux 4.8 et 4.9 que le recuit post-croissance augmente la valeur de A de 15 % dans le cas de l'échantillon à plus forte concentration en azote; pour les autres transitions e_1lh_1 et e_2hh_2 aucune tendance notable avec le recuit n'est dégagée.

3.4.2 Paramètres d'élargissement :

Les valeurs de l'élargissement inhomogène σ et de la pente de la sigmoïde ΔE sont représentées sur la figure 4.25, pour les échantillons recuits et non recuits.

La méthode d'ajustement qui vise à reproduire la forme du spectre d'absorption ne nous permet pas de déterminer indépendamment les valeurs de la force d'oscillateur et le paramètre d'élargissement inhomogène. Pour compléter les résultats concernant la force d'oscillateur, il est intéressant d'examiner aussi le paramètre d'élargissement et d'interpréter son évolution avec l'azote et avec le recuit.

A partir de ces courbes, nous observons que les valeurs du paramètre d'élargissement inhomogène σ augmentent avec des concentrations en azote croissantes. En général, le paramètre σ reflète le degré d'inhomogénéité d'incorporation dans un alliage on peut dans ce cas parler de désordre de l'alliage. L'augmentation progressive des valeurs de σ avec les concentrations en azote montre que l'azote accentue ce désordre de l'alliage. Cet effet est confirmé par la faible luminescence des échantillons qui contiennent des grandes concentrations en azote; nous l'observons aussi dans les spectres d'AODT par une forme plus arrondie des pics excitoniques des échantillons à forte concentration en azote voir figures 4.11, 4.12 et 4.13.

Le recuit a pour effet d'homogénéiser le matériau : nous observons dans les spectres d'AODT que les pics excitoniques sont plus fins et à partir de l'ajustement des spectres expérimentaux d'absorption, nous obtenons des élargissements inhomogènes ainsi que des pentes de sigmoïdes plus faibles pour les échantillons recuits. L'effet du recuit est la réduction du nombre de défauts non-radiatifs ce qui augmente l'intensité de photoluminescence. En AODT, la diminution de la pente de la sigmoïde associée à la réduction de l'élargissement inhomogène indique que le désordre d'alliage diminue. Par conséquent, le nombre des agrégats d'azote, responsable des fluctuations de potentiel et de la localisation des porteurs, a tendance à se réduire.

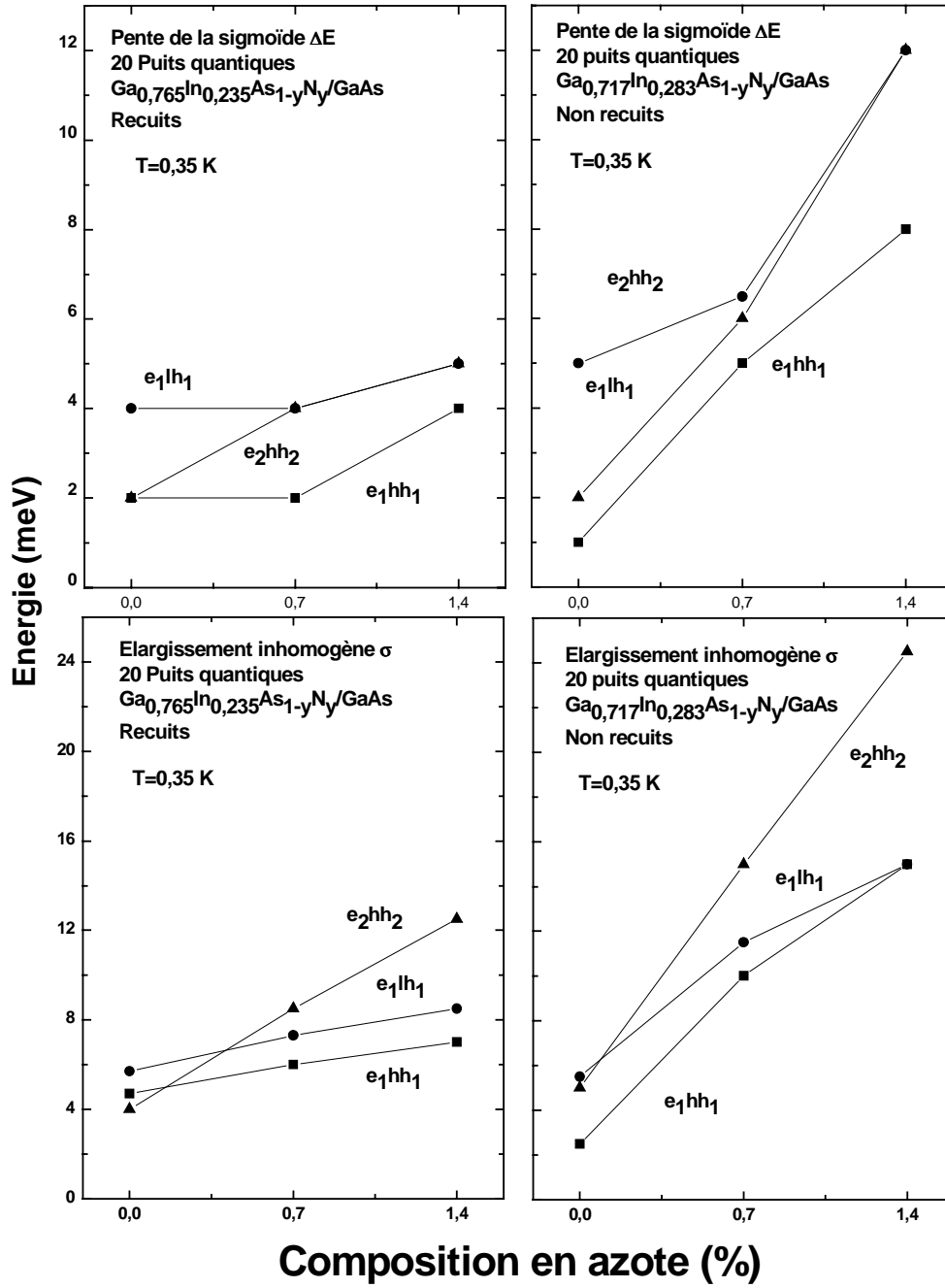


Figure 4.25 : Evolution des valeurs de la pente de la sigmoïde ΔE et de l'élargissement inhomogène σ en fonction de la concentration d'azote pour les échantillons recuits et non recuits.

3.4.3 Coefficients d'absorption bande à bande :

Concernant les valeurs calculées du coefficient d'absorption bande à bande, nous avons considéré dans nos calculs que l'absorption d'un photon crée un électron et un trou, et nous avons négligé toute interaction entre ces deux particules. Pourtant, une interaction coulombienne règne entre les deux particules. Les fonctions d'onde utilisées dans les éléments de matrice ne doivent pas être celles de particules libres, mais plutôt celle d'un atome hydrogénoïde avec ses états liés et son continuum [30]. Les états liés donnent lieu à des pics d'absorption dans la bande interdite alors que le continuum entraîne une modification du coefficient d'absorption. Dans le cas d'un matériau massif, les calculs d'Elliott [31] fournissent l'expression du coefficient d'absorption bande à bande qui doit être multiplié par le facteur de Sommerfeld S pour une excitation très faible.

$$S = \pi \sqrt{\frac{R^*}{E - E_g}} \frac{\exp(\pi \sqrt{\frac{R^*}{E - E_g}})}{\text{sh}(\sqrt{\frac{R^*}{E - E_g}})}$$

Où R^* est le Rydberg de l'exciton.

Un renforcement du coefficient d'absorption bande à bande dans un matériau massif induit par le facteur de Sommerfeld, augmente donc la valeur calculée.

Dans le cas d'un puits quantique, d'autres facteurs doivent être pris en compte dans le calcul du coefficient d'absorption tels que le mécanisme d'élargissement et l'effet de confinement suite à une épaisseur de puits finie. Campi et coll [32] ont proposé une approche analytique pour calculer le coefficient d'absorption bande à bande et le facteur de Sommerfeld. Le facteur correctif est donné par la formule suivante :

$$S_j = \frac{\lambda_{0,j} / \lambda_{B,j}}{1 + \exp \left\{ -2\pi \left[\frac{E - E_{gj}}{R_{yj}} \right] \right\}}$$

avec $j = hh, lh$, et $\lambda_{0,j}$, et $\lambda_{B,j}$ sont respectivement le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène et le rayon de Bohr de l'exciton, R_{yj} est la constante de Rydberg.

A partir des tableaux 4.8 et 4.9, l'écart entre valeurs expérimentales et théoriques du coefficient d'absorption bande à bande de transition e_1hh_1 est de l'ordre d'un facteur deux. La prise en compte du facteur de Sommerfeld dans le cas d'un matériau massif pour la transition

e_1hh_1 permet d'augmenter le coefficient d'absorption d'un facteur de presque 2,5. Dans le cas d'un puits quantiques, on pourrait en tenant compte de ce facteur correctif espérer d'approcher les valeurs expérimentales du coefficient d'absorption bande à bande pour la transition.

Les valeurs expérimentales du coefficient d'absorption bande à bande de la transition e_1lh_1 sont environ dix fois supérieures aux valeurs théoriques dans le cas de GaInAs et cinq fois supérieures dans le cas des échantillons nitrurés, les difficultés rencontrées pour ajuster les forces d'oscillateur associées à la même transition expliquent sans doute cette divergence.

Cependant, le coefficient d'absorption associé à la transition e_2hh_2 a été raisonnablement reproduit, tout comme la force d'oscillateur de cette transition.

4 Conclusion et perspectives :

Les multipuits quantiques étudiés ont été particulièrement intéressants. D'une part le signal d'AODT enregistré était assez intense pour pouvoir modéliser l'absorption optique et en tirer de nombreuses informations et conclusions. D'autre part, ces multipuits étaient disposés en deux séries; trois échantillons recuits et trois autres avec les mêmes épaisseurs de puits et les mêmes compositions en indium et azote non recuits; parmi ces échantillons nous avons eu le privilège d'avoir des multipuits quantiques à base de GaInAs/GaAs qui nous ont servi de référence.

Nous avons démontré que le modèle B combiné avec la prise en compte de l'interdiffusion indium-gallium permet un bon ajustement de l'ensemble des énergies de transition (recuit et non recuit) tout en réduisant le nombre de paramètres ajustables. Un bon accord de ces paramètres est constaté avec les valeurs de la littérature notamment la longueur de diffusion d'indium qui augmente avec l'azote [18], les variations du potentiel de couplage C_{NM} avec le recuit [11] et la composition en azote.

L'ajustement des spectres d'AODT a permis d'extraire les forces d'oscillateur et les paramètres d'élargissement inhomogène des différentes transitions interbandes. En comparant les valeurs calculées et expérimentales des forces d'oscillateurs un accord satisfaisant est obtenu pour la transition e_2hh_2 . Il est moyen pour la transition e_1lh_1 , mais nous avons pu justifier les causes de cet écart. Un modèle plus élaboré serait nécessaire pour rendre compte des valeurs expérimentales de la force d'oscillateur de la transition e_1hh_1 .

Les différences entre les valeurs expérimentales et calculées du coefficient d'absorption bande à bande, ont été attribuées au facteur de Sommerfeld qui n'a pas été pris en compte dans nos calculs.

Néanmoins une question reste à résoudre; qu'elle est l'action de l'azote sur la bande de valence ?

Références bibliographiques

1. C. Monier, "Propriétés optiques de puits quantiques InGaAs/GaAs élaborés sous jets moléculaires" Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont II (1995).
2. L.C. Andreani, G. Panzarini, A.V. Kavokin, et M.R. Vladimirova, Phys Rev B **57**, 4670 (1998).
3. R. Houdré, R.P. Stanley, et M. Illegens, Phys Rev A **53**, 2711 (1996).
4. G. Bastard, "Wave Mechanics Applied to Semiconductors Heterostructures", Les Editions de Physique, Les Ulis (1988).
5. P. Disseix, "Spectroscopie optique d'hétérostructures III-V à base d'indium: Propriétés optiques et électroniques", Rapport d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II (2003).
6. J.S. Blakemore, Appl Phys Lett **53**, R123 (1982).
7. O. Madelung, New series of Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology "Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds" Edited by O Madlung, (Springer-Verlag, Berlin) (1991).
8. D.W. Jenkins, J Appl Phys **68**, 1848 (1990).
9. C. Monier, J. Leymarie, A. Marti Ceschin, N. Grandjean, A. Vasson, A.M. Vasson, M. Leroux, et J. Massies, J de Phys IV **3**, C5 (1993).
10. J. Leymarie, C. Monier, A. Vasson, A.M. Vasson, M. Leroux, B. Courboulès, N. Grandjean, C. Deparis, et J. Massies, Phys Rev B **51**, 13274 (1995).

11. J.Y. Duboz, J.A. Gupta, Z.R. Wasilewski, J. Ramsey, R.L. Williams, G.C. Aers, B.J. Riel, et G.I. Sproule, Phys Rev B **66**, 0853131 (2002).
12. M. Hettrich, A. Grau, A.Yu. Egorov, et H. Riechert, J Appl Phys **94**, 1810 (2003).
13. M. Weyers, M. Sato, et H. Ando, Jpn J Appl Phys Part2 **31**, L853 (1992).
14. I. Vurgaftman et J. R. Meyer, J Appl Phys **94**, 3675 (2003).
15. H.D. Sun, A.H. Clark, H.Y. Liu, M. Hopkinson, S. Calvez, M.D. Dawson, Y.N. Qiu, et J.M. Rorison, Appl Phys Lett **85**, 4013 (2004).
16. Y.N. Qiu, J.M. Rorison, H.D. Sun, S. Calvez, M.D. Dawson, et A.C. Bryce, Appl Phys Lett **87**, 231112 (2005).
17. L. Grenouillet, "Spectroscopie optique de nouveaux matériaux à base de (Ga,In)(As,N) pour la réalisation de composants à cavité verticale émettant à 1,3 μm sur substrat GaAs" Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2001).
18. M.C.Y. Chan, C. Surya, et P.K.A. Wai, J Appl Phys **90**, 197 (2001).
19. E.H. Li, Phys E **5**, 215 (2000).
20. C.S. Peng, H.F. Liu, J. Konttinen, et M. Pessa, J Cryst Growth **278**, 259 (2005).
21. C.S. Peng, E-M. Pavelescu T. Jouhti, J. Konttinen I.M. Fodchuk, Y. Kyslovsky, et M. Pessa, Appl Phys Lett **80**, 4720 (2002).
22. K. Kim et A. Zunger, Phys Rev Lett **86**, 2609 (2001).
23. P.J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Heimbrod, A.M. Kamal Saadi, A. Lindsay, et E.P. O'Reilly, Phys Rev B **64**, 121203 (2001).

24. V. Lordi, V. Gambin, S. Friedrich, T. Funk, T. Takizawa, K. Uno, et J.S. Harris, Phys Rev Lett **90**, 145505 (2003).
25. T. Makimoto, H. Saito, T. Nishida, et N. Kobayashi, Appl Phys Lett **70**, 2984 (1997).
26. J.M. Luttinger, Phys Rev **97**, 869 (1955).
27. B.A. Foreman, Phys Rev B **49**, 1757 (1994).
28. P. Disseix, "Etude des propriétés électroniques de puits quantiques contraints InAs/InP et InAs/GaAs par spectroscopie optique" Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II (1994).
29. P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, A.M. Vasson, C. Monier, N. Grandjean, M. Leroux, et J. Massies, Phys Rev B **55**, 2406 (1997).
30. F.X. Camescasse, "Relaxation femtoseconde des électrons dans les semiconducteurs en régime non-markovien", Annales de Physique, Chapite 1, EDP Sciences **24**, 7 (1999).
31. R.J. Elliott, Phys Rev **108**, 1384 (1957).
32. D. Campi et C. Coriasso, Phys Rev B **51**, 10719 (1995).

Conclusion générale :

L'objet de ce travail consistait en des études par spectroscopies optiques d'hétérostructures à base de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ pour des compositions en indium variant de $x=0,2$ à $0,4$ et des compositions en azote allant jusqu'à $y=0,02$. Des expériences de photoluminescence (PL) et d'absorption optique détectée thermiquement (AODT) ont été utilisées.

En s'appuyant sur des travaux antérieurs dans notre laboratoire sur le système $\text{GaInAs}/\text{GaAs}$; une procédure de calcul des niveaux d'énergie des porteurs dans les puits a été mise en place, une extension du modèle d'anticroisement de bande a aussi été intégrée à la procédure de calcul afin de décrire le couplage du niveau localisé d'azote et des états étendus de la bande de conduction de GaInAs . Dans ce modèle à 10 bandes nous avons tenu compte simultanément de l'effet du couplage avec les niveaux d'azote et de la contrainte existant dans l'hétérostructure.

Le premier groupe d'échantillons étudiés, élaborés au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes), comportait trois échantillons comprenant un puits de $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{As}/\text{GaAs}$ et un puits $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{As}_{0,985}\text{N}_{0,015}/\text{GaAs}$, le premier recuit, le second non recuit, le troisième ayant été réalisé à des températures différentes de croissance et avec une composition en indium nominale égale à $0,3$.

Le second groupe d'échantillons élaborés au CRHEA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications) comportait trois échantillons comprenant un simple puits quantiques $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ avec $x=0,4$ et $y=0,009; 0,013$ et $0,018$ non recuits et trois autres identiques aux précédents mais recuits.

Dans le troisième groupe de six échantillons élaborés aussi au CRHEA, chaque échantillon était un empilement de vingt puits quantiques identiques de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ avec $x=0,25$ et $y=0; 0,007$ et $0,014$ recuits et non recuits.

Par l'identification et l'ajustement de toutes les énergies des transitions dans les trois groupes d'échantillons, nous avons validé le modèle de calcul des niveaux d'énergie des porteurs dans les puits.

Nous avons tenté de prendre en compte la structure "vraie" des échantillons. Pour le second groupe, il s'agissait d'un dopage de la barrière GaAs du à une incorporation d'azote résiduel lors de la croissance. Pour le troisième groupe, l'effet de l'interdiffusion indium-gallium aux interfaces des puits a été traduit par une loi de Fick et en utilisant un minimum de

paramètres ajustables. Nous avons constaté que la présence d'atomes d'azote favorisait l'interdiffusion indium-gallium.

Nous avons calculé la masse effective des électrons et les trous légers dans les hétérostructures étudiées; en fonction de la composition en azote, nous avons noté une décroissance de la masse effective des électrons, cette décroissance est linéaire dans le cas des trous légers. Si cet effet est négligeable pour des compositions en azote inférieures à 2%, au delà, il doit être pris en compte dans le calcul des énergies de transitions interbandes.

Le coefficient de couplage C_{NM} entre le niveau de l'azote et les états de la bande de conduction de GaInAs, a été déduit des ajustements des spectres. Les valeurs obtenues pour C_{NM} se situent dans la gamme des valeurs publiées. Nous avons observé que C_{NM} diminuait avec le recuit. Ce comportement est en accord avec les résultats de J. Duboz et peut s'expliquer par la variation du pourcentages d'atomes d'indium par rapport au gallium parmi les plus proches voisins de l'atome d'azote.

Le signal plus important obtenu sur le troisième groupe d'échantillons, nous a permis une modélisation plus fine des spectres d'AODT et l'extraction des forces d'oscillateurs, élargissement inhomogène et coefficients d'absorption bande à bande. Dans les limites d'un calcul simple des fonctions d'ondes associées aux niveaux des porteurs mais en tenant compte des interfaces graduelles dues à l'interdiffusion indium-gallium, les évolutions des paramètres excitoniques et d'absorption ont pu être approchées.

Par l'utilisation d'une technique originale de spectroscopie optique, notre étude a contribué à montrer que le modèle de couplage entre le niveau de l'azote et les états étendus de la bande de conduction rendait compte de façon satisfaisante des propriétés optiques des puits quantiques GaInAsN/GaAs. Cependant, pour expliquer plus finement certains comportements comme celui des forces d'oscillateur, il serait nécessaire de prendre en compte l'interaction des niveaux d'azote avec la bande de valence de la matrice hôte.

Annexes :

ANNEXE I : Constantes physiques utiles

Paramètres	Valeur GaAs [Réf]	Valeur InAs [Réf]	Valeur GaN Blende de zinc [Réf]
Paramètre de maille (a_0)	5,642 Å (T=0K) [1]	6,050 Å (T=0K) [1]	4,46 Å (T=0K) [2]
	5,653 Å (T=300K) [1]	6,058 Å (T=300K) [1]	4,50 Å (T=300K) [1]
Constante d'élasticité (c_{11})	11,9 10^{10} Pa [3]	8,33 10^{10} Pa [3]	2,93 10^{10} Pa [1]
Constante d'élasticité (c_{12})	5,38 10^{10} Pa [3]	4,53 10^{10} Pa [3]	1,59 10^{10} Pa [1]
Energie de bande interdite (E_g)	1,519 eV (T=0K) [3]	0,418 eV (T=0K) [3]	3,299 eV (T=0K) [1]
	1,424 eV (T= 300K) [4]	0,355 eV (T=300K) [4]	3,222 eV (T=300K) [5]
Potentiel de déformation hydrostatique (a_c - a_v)	-8,16 eV [3]	-5,9 eV [3]	3,0 eV [1]
Potentiel de déformation par cisaillement (b)	-1,7 eV [3]	-1,8 eV [3]	-2,2 eV [1]
Paramètre de Luttinger (γ) (T=0K)	$\gamma_1=6,89$ [1]	$\gamma_1=20,0$ [1]	$\gamma_1=2,67$ [1]
	$\gamma_2=2,06$ [1]	$\gamma_2=8,5$ [1]	$\gamma_2=0,75$ [1]
	$\gamma_3=2,93$ [1]	$\gamma_3=9,2$ [1]	$\gamma_3=1,10$ [1]
Masse effective des électrons en $k=0$ (m_e)	0,067 m_0 [3]	0,023 m_0 [3]	0,150 m_0 [1]
Masse effective des trous en k_{\perp} ($m_{hh\perp}$)	0,377 m_0 [3]	0,341 m_0 [3]	0,74 m_0 [6]
Masse effective des trous en $k_{//}$ ($m_{hh//}$)	0,1117 m_0 [3]	0,035 m_0 [3]	1,51 m_0 [6]
Energie de Kane E_p	[25,5-29] eV [1]	[21,5-22,2] eV [1]	25,0 eV [1]

Remarques :

- Pour l'énergie de bande interdite de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ non contraint, la relation utilisée est celle donnée par Goetz [7]: $E_g(x) = 1,5192 - 1,5837 \cdot x + 0,475 \cdot x^2$
- L'évolution du paramètre de maille des binaires GaAs et InAs est donnée par les formules suivantes [1] :
$$a(\text{GaAs}) = 5,65325 + 3,88 \times 10^{-5} (T - 300)$$
$$a(\text{InAs}) = 6,0583 + 2,74 \times 10^{-5} (T - 300)$$
- La dépendance en température de la bande interdite du GaN zinc blende est donnée par la loi suivante [5]: $E_g(T) = E_g(0) - 7,7 \times 10^{-4} T^2 / (T + 600)$
- L'énergie de Kane E_p est associée à l'élément de matrice de Kane P_0 par la formule suivante : $E_p = \frac{2m_0 P_0^2}{\hbar^2}$

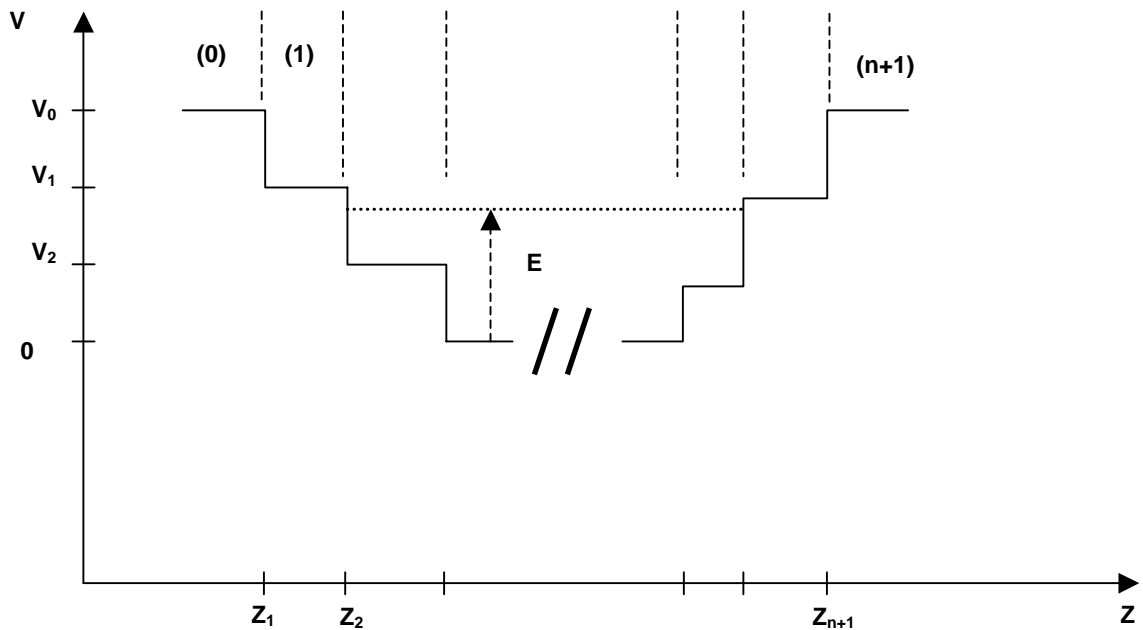
Références annexe I :

1. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, J Appl Phys **89**, 5815 (2001).
2. B. Gil et E. Tournié, "Mixed III-V-N semiconductors: Challenge for Tomorrow ?"
Low Dimensional nitride semiconductors "Oxford Science Publications" **9 series**, 416 (2002).
3. C. Monier, "Propriétés optiques de puits quantiques InGaAs/GaAs élaborés sous jets moléculaires" Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont II (1995).
4. O. Madelung, New series of Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functionnal Relationships in Science and Technology "Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds" Edited by O Madlung, (Springer-Verlag, Berlin) (1991).
5. V. Bougrov, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, et A. Zubrilov, Eds M E Levinshtein, S L. Rumyantsev, M S. Shur, John Wiley & Sons, New York **2001**, 1 (2001).
6. W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong, et J.B. Xia, J Appl Phys **79**, 188 (1996).
7. K.H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, A.V. Solomonov, G.F. Glinskii, et M. Razeghi, Appl Phys Lett **54**, 4543 (1983).

ANNEXE II :

Formalisme de matrice

Le formalisme de matrice de transfert est souvent utilisée pour trouver les états d'énergie dans un puits de potentiel quelconque (structure aperiodique, superréseau, structure avec ségrégation d'atomes...) [1-3] . Dans le cadre de ce travail, nous sommes conduits à tenir compte d'un certain nombre de phénomène qui peuvent générer un profil de potentiel graduel (ex : phénomène de diffusion d'indium), ainsi la structure de bande peut être définie par un potentiel en créneau $V(z)$ comme le montre la figure ci-dessous.



Chaque couche a une masse effective et un potentiel propre. L'énergie de confinement recherchée doit être inférieure aux potentiels des couches extrêmes de l'hétérostructure, elle doit aussi annuler les fonctions enveloppes à l'infini. Le calcul des niveaux de confinement ressemble à la résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension, dans le cadre de l'approximation de la masse effective (Modèle de Ben-Daniel & Duke), dont les solutions sont construites à partir des fonctions d'onde de type $\exp(ikz)$ avec $k^2 = \frac{2m^*(E-V)}{\hbar^2}$

Les fonctions enveloppes dans la $n^{\text{ième}}$ couche s'écrivent à l'aide d'une combinaison linéaire de deux fonctions de base réelles :

$$f_n(z) = A_n \cos(k_n(z - z_n)) + B_n \sin(k_n(z - z_n)) \quad \text{si } E > V_n$$

$$f_n(z) = A_n \cosh(k_n(z - z_n)) + B_n \sinh(k_n(z - z_n)) \quad \text{si } E < V_n$$

A chaque interface, les conditions de continuité d'une couche à l'autre entre les fonctions enveloppes doivent être appliquées, ainsi on obtient la relation matricielle suivante:

$$\begin{pmatrix} f_{N+1}(z_{N+1}) \\ \frac{1}{m_{N+1}^*} \frac{\partial f_{N+1}(z_{N+1})}{\partial z} \end{pmatrix} = \prod_{n=1}^N S_n(z) \begin{pmatrix} f_1(z) \\ \frac{1}{m_1^*} \frac{\partial f_1(z)}{\partial z} \end{pmatrix}$$

En terme des coefficients A_n et B_n , cette relation s'exprime:

$$\begin{pmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \frac{k_{N+1}}{m_{N+1}^*} \end{pmatrix} = \prod_{n=1}^N S_n(z) \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \frac{k_1}{m_1^*} \end{pmatrix}$$

Le terme $\prod_{n=1}^N S_n(z)$ représente la matrice de transfert totale entre les couches $n=1$ et $n=N$. $S_n(z)$ est la matrice qui relie deux couches successives n et $n+1$, elle s'écrit sous la forme :

$$S_n(z) = \begin{pmatrix} \cos k_n(z_{n+1} - z_n) & \frac{m_n^*}{k_n} \sin k_n(z_{n+1} - z_n) \\ -\frac{k_n}{m_n^*} \sin k_n(z_{n+1} - z_n) & \cos k_n(z_{n+1} - z_n) \end{pmatrix} \quad \text{si } E > V_n$$

$$S_n(z) = \begin{pmatrix} \cosh k_n(z_{n+1} - z_n) & \frac{m_n^*}{k_n} \sinh k_n(z_{n+1} - z_n) \\ -\frac{k_n}{m_n^*} \sinh k_n(z_{n+1} - z_n) & \cosh k_n(z_{n+1} - z_n) \end{pmatrix} \quad \text{si } E < V_n$$

On impose aux fonctions enveloppes de s'annuler à l'infini, car la probabilité de présence devrait être maximale dans le puits et s'annuler dans les barrières, par suite il faut qu'elles soient exponentiellement décroissantes dans chaque couche extrême de la structure. La fonction enveloppe s'écrit donc à un facteur multiplicatif près :

$$f_0(z) = \exp(k_0(z - z_1))$$

A la première interface, les conditions de raccordement en $z = z_1$ permettent de déterminer les coefficients A_1 et B_1 :

$$A_1 = 1$$

$$B_1 = \frac{m_1^*}{m_0} \frac{k_0}{k_1}$$

La couche $N+1$ est aussi une barrière de potentiel pour les états de confinement, car $E < V_{N+1}$, ainsi la fonction enveloppe $f_{N+1}(z)$ s'écrit sous la forme :

$$f_{N+1}(z) = A_{N+1} \cosh(k_{N+1}(z - z_{N+1})) + B_{N+1} \sinh(k_{N+1}(z - z_{N+1}))$$

Cette fonction doit avoir une forme évanescence ainsi il faut qu'elle s'annule à l'infini.

En utilisant la matrice de transfert totale et le vecteur colonne $\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \frac{k_1}{m_1^*} \end{pmatrix}^T$, on peut déterminer

les coefficients A_{N+1} et B_{N+1} . Les énergies de confinement sont atteintes lorsque la condition suivante est satisfaite :

$$A_{N+1} = -B_{N+1}$$

Références annexe II:

1. P.F. Yuh et K.L. Wang, Phys Rev B **38**, 8377 (1988).
2. P.F. Yuh et K.L. Wang, Phys Rev B **38**, 13307 (1988).
3. J. Nagle, J. P. Landesman, M. Larive, C. Mottet, et P. Bois, J Cryst Growth **127**, 550 (1993).

ANNEXE III :

Energie de liaison de l'exciton

Dans cette annexe nous présenterons le détail du calcul de l'énergie de liaison de l'exciton dans une structure à puits quantique par une méthode variationnelle à deux paramètres. Nous rappelons l'hamiltonien global H du complexe excitonique électron-trou qui s'écrit comme la somme des trois opérateurs H_e, H_h, H_{exc} définis respectivement par :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} + dE_c$$

$$H_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} + dE_{vh}$$

$$H_{exc} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{//}} \Delta \rho - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_e - r_h|} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{//}} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon \sqrt{\rho^2 + z^2}}$$

La fonction d'onde non normalisée de l'exciton est une fonction à variables non séparables décrite par le produit des fonctions d'onde de l'électron et de trou par une fonction d'essai à deux paramètres variationnels λ_b et b et par un coefficient de normalisation N_{ORM} :

$$\phi_{exc} = f_e(z_e) \cdot f_h(z_h) \cdot \phi_{essai}(\rho, z_e, z_h) \cdot N_{ORM}$$

$$\text{avec } \phi_{essai} = \exp - \frac{\sqrt{\rho^2 + b^2 z^2}}{\lambda_B}$$

$$\text{et } N_{ORM} = \frac{1}{\sqrt{\langle \phi_{exc} | \phi_{exc} \rangle}}$$

Les fonctions enveloppes de l'électron et du trou associées aux valeurs propres E_e et E_h sont définies comme suit:

$$H_e f_e(z_e) = E_e f_e(z_e)$$

$$H_h f_h(z_h) = E_h f_h(z_h)$$

L'énergie excitonique E_{exc} de la transition fondamentale entre les électrons du niveau $n=1$ et les trous lourds $n=1$ se décompose de la façon suivante :

$$E_{exc} = E_G + \frac{\langle \phi_{exc} | H_e | \phi_{exc} \rangle}{\langle \phi_{exc} | \phi_{exc} \rangle} + \frac{\langle \phi_{exc} | H_h | \phi_{exc} \rangle}{\langle \phi_{exc} | \phi_{exc} \rangle} + \frac{\langle \phi_{exc} | H_{exc} | \phi_{exc} \rangle}{\langle \phi_{exc} | \phi_{exc} \rangle}$$

Nous allons détailler le calcul en montrant l'action de chaque opérateur sur la fonction d'onde de l'exciton. Dans le but d'alléger les différentes expressions, nous avons employé la notation suivante :

$$\eta = \sqrt{\rho^2 + b^2 z^2}$$

- **Terme d'interaction coulombienne**

$$\begin{aligned} & \langle \phi_{exc} | \frac{-e^2}{4\pi\epsilon\sqrt{\rho^2 + z^2}} | \phi_{exc} \rangle = \\ & = \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \frac{-e^2}{4\pi\epsilon\sqrt{\rho^2 + z^2}} \exp \frac{-2\eta}{\lambda_B} \rho d\rho d\theta dz_e dz_h \end{aligned}$$

- **Terme d'énergie cinétique**

La dérivée partielle de ϕ_{exc} par rapport à la coordonnée ρ s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial \phi_{exc}}{\partial \rho} = -\frac{f_e(z_e) f_h(z_h)}{\lambda_B} \frac{\rho}{\eta} \exp \frac{-\eta}{\lambda_B}$$

De la même manière, nous obtenons la dérivée seconde :

$$\frac{\partial^2 \phi_{exc}}{\partial \rho^2} = -\frac{f_e(z_e) f_h(z_h)}{\lambda_B} \frac{-\rho^2 \eta + \lambda_B b^2 z^2}{\lambda_B \eta^3} \exp \frac{-\eta}{\lambda_B}$$

En intégrant sur les différentes coordonnées du système, on en déduit :

$$\begin{aligned} & \langle \phi_{exc} | \frac{-\hbar^2}{2\mu_{||}} \Delta \rho | \phi_{exc} \rangle = \\ & = \frac{\pi \hbar^2}{\mu_{||}} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left(\frac{1}{\lambda_B \eta} + \frac{b^2 z^2}{\lambda_B \eta^3} - \frac{\rho^2}{\lambda_B^2 \eta^2} \right) \exp \frac{-2\eta}{\lambda_B} \rho d\rho dz_e dz_h \\ & = \frac{\pi \hbar^2}{\mu_{||}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left[\exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} \left(\frac{1}{4} + \frac{b|z|}{2\lambda_B} \right) - \frac{b^2 z^2}{\lambda_B^2} \int_{b|z|}^{+\infty} \frac{\exp \frac{-2\eta}{\lambda_B}}{\eta} d\eta \right] dz_e dz_h \end{aligned}$$

✓ **Opérateur H_e associé aux électrons :**

La dérivée première de la fonction d'onde de l'exciton par rapport à la position z_e de l'électron, nous donne :

$$\frac{\partial \phi_{exc}}{\partial z_e} = f_h(z_h) \exp \frac{-\eta}{\lambda_B} [f_e'(z_e) - f_e(z_e) \frac{zb^2}{\lambda_B \eta}]$$

La dérivée seconde s'exprime donc comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi_{exc}}{\partial z_e^2} &= f_h(z_h) \exp \frac{-\eta}{\lambda_B} \\ &\cdot [f_e''(z_e) - f_e(z_e) f_e'(z_e) \frac{2b^2 z}{\lambda_B \eta} + f_e(z_e) \frac{b^2}{\lambda_B^2 \eta^3} (-\lambda_B \rho^2 + z^2 b^2 \eta)] \end{aligned}$$

Lorsque l'on applique l'opérateur H_e à la fonction d'onde de l'exciton on obtient :

$$\begin{aligned} H_e |\phi_{exc}\rangle &= \\ &= f_h(z_h) \exp \frac{-u}{\lambda_B} [E_e f_e(z_e) + \frac{\hbar^2}{m_e} f_e'(z_e) \frac{zb^2}{\lambda_B \eta} - \frac{\hbar^2}{2m_e} f_e(z_e) \frac{b^2}{\lambda_B^2 \eta^3} (-\lambda_B \rho^2 + z^2 b^2 \eta)] \end{aligned}$$

✓ **Opérateur H_h lié aux trous :**

De la même manière que les électrons, les dérivées première et seconde de ϕ_{exc} par rapport à la position z_h du trou s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_{exc}}{\partial z_h} &= f_e(z_e) \exp \frac{-\eta}{\lambda_B} [f_h'(z_h) - f_h(z_h) \frac{zb^2}{\lambda_B \eta}] \\ \frac{\partial^2 \phi_{exc}}{\partial z_h^2} &= f_e(z_e) \exp \frac{-\eta}{\lambda_B} \\ &\cdot [f_h''(z_h) - f_h(z_h) f_h'(z_h) \frac{2b^2 z}{\lambda_B \eta} + f_h(z_h) \frac{b^2}{\lambda_B^2 \eta^3} (-\lambda_B \rho^2 + z^2 b^2 \eta)] \end{aligned}$$

Ainsi, lorsque l'on applique l'opérateur H_h à la fonction d'onde ϕ_{exc} , il s'en suit :

$$\begin{aligned} H_h |\phi_{exc}\rangle &= \\ &= f_e(z_e) \exp \frac{-u}{\lambda_B} [E_h f_h(z_h) + \frac{\hbar^2}{m_{hh\perp}} f_h'(z_h) \frac{zb^2}{\lambda_B \eta} - \frac{\hbar^2}{2m_{hh\perp}} f_h(z_h) \frac{b^2}{\lambda_B^2 \eta^3} (-\lambda_B \rho^2 + z^2 b^2 \eta)] \end{aligned}$$

avec $m_{hh\perp}$ est la masse effective transverse des trous lourds.

Il est possible maintenant de réunir H_e et H_h et par suite intégrer l'ensemble sur les coordonnées ρ, z_e et z_h . Le résultat de cette intégration est regroupé dans l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
& \langle \phi_{exc} | H_e | \phi_{exc} \rangle + \langle \phi_{exc} | H_h | \phi_{exc} \rangle = \langle \phi_{exc} | H_e + H_h | \phi_{exc} \rangle = (E_e + E_h) \langle \phi_{exc} | \phi_{exc} \rangle \\
& + \pi \hbar^2 b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{f_h^2(z_h) f_e(z_e) f_e'(z_e)}{m_e} - \frac{f_e^2(z_e) f_h(z_h) f_h'(z_h)}{m_{hh\perp}} \right] z \exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} dz_e dz_h \\
& - \pi \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{hh\perp}} \right) \left[\exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} \left(\frac{-b^2}{2} + \frac{b^3|z|}{\lambda_B} \right) - \frac{b^4 z^2}{\lambda_B^2} \int_{b|z|}^{+\infty} \frac{\exp \frac{-2\eta}{\lambda_B}}{\eta} du \right] dz_e dz_h
\end{aligned}$$

✓ **Coefficient de normalisation NORM**

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{exc} | \phi_{exc} \rangle &= 2\pi \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \exp \frac{-2\eta}{\lambda_B} \rho d\rho dz_e dz_h \\
&= \frac{\pi \lambda_B^2}{2} \int \int f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} \left[1 + \frac{2b|z|}{\lambda_B} \right] dz_e dz_h = \frac{1}{N_{ORM}^2}
\end{aligned}$$

En éliminant les termes indépendants des paramètres variationnels (les énergies de confinement E_e et E_h), la minimisation de l'énergie de liaison de l'exciton E_B s'exprime sous la forme :

$$\begin{aligned}
E_B &= \min_{\lambda_B, b} \left[\frac{1}{\frac{\pi \lambda_B^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} \left[1 + \frac{2b|z|}{\lambda_B} \right] dz_e dz_h} \right. \\
&\left. \left\{ -\frac{e^2}{2\epsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left(\int_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \exp \frac{-2\eta}{\lambda_B} \rho d\rho \right) dz_e dz_h \right. \right. \\
&+ \frac{\pi \hbar^2}{\mu_{//}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left[\exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} \left(\frac{1}{4} + \frac{b|z|}{2\lambda_B} \right) - \frac{b^2 z^2}{\lambda_B^2} \int_{b|z|}^{+\infty} \frac{\exp \frac{-2\eta}{\lambda_B}}{\eta} d\eta \right] dz_e dz_h \\
&+ \pi \hbar^2 b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{f_h^2(z_h) f_e(z_e) f_e'(z_e)}{m_e} - \frac{f_e^2(z_e) f_h(z_h) f_h'(z_h)}{m_{hh\perp}} \right] z \exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} dz_e dz_h \\
&\left. \left. - \pi \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{hh\perp}} \right) \left[\exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} \left(\frac{-b^2}{2} + \frac{b^3|z|}{\lambda_B} \right) - \frac{b^4 z^2}{\lambda_B^2} \int_{b|z|}^{+\infty} \frac{\exp \frac{-2\eta}{\lambda_B}}{\eta} d\eta \right] dz_e dz_h \right\} \right]
\end{aligned}$$

On utilise les notations suivantes :

$$\begin{aligned}
I_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} dz_e dz_h \\
I_2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) |z| \exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} dz_e dz_h
\end{aligned}$$

$$I_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e(z_e) f_e'(z_e) f_h^2(z_h) z \exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} dz_e dz_h$$

$$I_4 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_h(z_h) f_h'(z_h) f_e^2(z_e) z \exp \frac{-2b|z|}{\lambda_B} dz_e dz_h$$

$$I_5 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \frac{b^2 z^2}{\lambda_B^2} \int_{b|z|}^{+\infty} \frac{\exp \frac{-2\eta}{\lambda_B}}{\eta} d\eta dz_e dz_h$$

$$I_6 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left(\int_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \exp \frac{-2\eta}{\lambda_B} \rho d\rho \right) dz_e dz_h$$

On obtient ainsi l'expression simplifiée suivante:

$$E_B = \min_{\lambda_B, b} \left[\frac{1}{\pi \lambda_B^2 (I_1 + \frac{2b}{\lambda_B} I_2)} \cdot \left\{ \frac{e^2 I_6}{2\varepsilon} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\pi \hbar^2}{\mu_{//}} \left[\frac{I_1}{4} + \frac{b I_2}{2 \lambda_B} - I_5 \right] + \pi \hbar^2 b^2 \left[\frac{I_3}{m_e} - \frac{I_2}{m_{hh\perp}} \right] \right. \right. \\ \left. \left. - \pi \hbar^2 \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{hh\perp}} \right] \left[-\frac{b^2 I_1}{2} + \frac{b^3 I_2}{\lambda_B} - b^2 I_5 \right] \right\} \right]$$

□ **Modèle bD :**

Afin de réduire le temps de calcul de la procédure de minimisation lorsqu'on traite l'énergie E_b avec les deux paramètres variationnels λ_B et b . Nous avons imposé au coefficient de dimensionalité [1], les valeurs extrêmes 0 (modèle 2D) et 1 (modèle 3D). En raison du faible confinement des trous légers, nous avons utilisé le modèle 3D afin de bien décrire les énergies de liaison.

✓ **Modèle 2D-b=0 :**

Lorsque l'on impose à la dimensionalité b une valeur nulle, la fonction d'essai devient assez simple et elle ne dépend plus que d'un seul paramètre ρ , un tel modèle appelé à deux dimensions a été employé par plusieurs auteurs [2-4], ainsi la fonction d'onde de l'exciton ϕ_{exc} devient une fonction à variables séparables, elle s'écrit donc comme suit :

$$\phi_{exc} = f_e(z_e) \cdot f_h(z_h) \cdot \exp\left(-\frac{\rho}{\lambda_{B2D}}\right) \cdot N_{orm2D}$$

$$\text{avec } N_{orm2D} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\lambda_{B2D}}$$

L'expression de minimisation qui en découle est réduite par rapport au cas général bD, et par conséquent elle limite de façon significative les temps de calculs :

$$E_{B2D}(b=0) = \min_{\lambda_{B2D}} \left[\frac{2}{\pi \lambda_{B2D}^2} \cdot \left\{ \frac{\pi \hbar^2}{4\mu_{//}} - \frac{e^2}{2\varepsilon} I_6 \right\} \right]$$

$$= \min_{\lambda_{B2D}} \left[\frac{\hbar^2}{2\mu_{//} \lambda_{B2D}^2} - \frac{e^2}{\pi \varepsilon \lambda_{B2D}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left(\int_0^{+\infty} \frac{\exp(-2\rho)}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \rho d\rho \right) dz_e dz_h \right]$$

✓ **Modèle 3D-b=1 :**

En fixant la dimensionnalité b à 1, le calcul de minimisation de l'énergie de liaison de l'exciton devient abordable en utilisant un micro-ordinateur suffisamment rapide. Par comparaison avec le modèle bD, le seul changement qui apparaît dans l'expression de $E_{B3D}(b=1)$ est liée à la transformation de l'intégrale triple initiale (terme coulombien) en une simple intégrale double sur z_e et z_h . L'énergie de liaison de l'exciton s'écrit donc :

$$E_B = \min_{\lambda_{B3D}} \left[N_{om3D}^2 \cdot \left\{ -\frac{e^2 \lambda_{B3D}}{4\varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \exp \frac{-2|z|}{\lambda_{B3D}} dz_e dz_h \right. \right.$$

$$+ \frac{\pi \hbar^2}{\mu_{//}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left[\exp \frac{-2|z|}{\lambda_{B3D}} \left(\frac{1}{4} + \frac{|z|}{2\lambda_{B3D}} \right) - \frac{z^2}{\lambda_{B3D}^2} \int_{b|z|}^{+\infty} \frac{\exp \frac{-2\eta}{\lambda_{B3D}}}{\eta} d\eta \right] dz_e dz_h$$

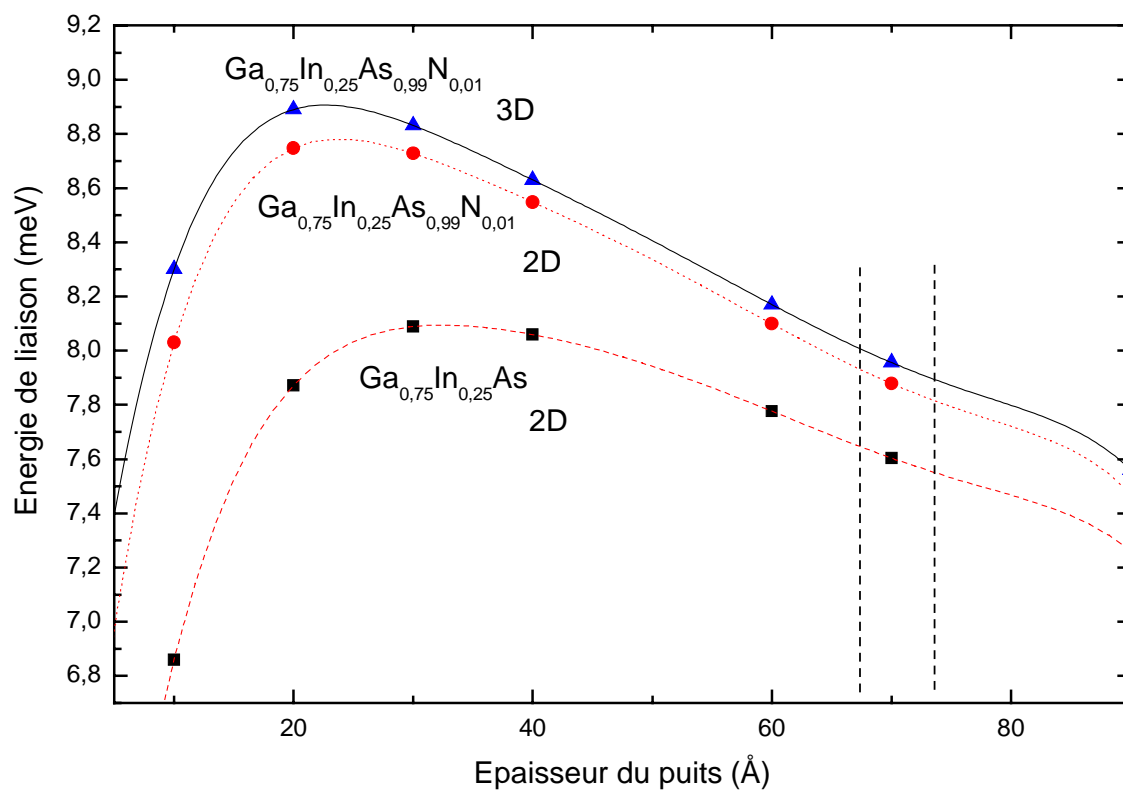
$$+ \pi \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{f_h^2(z_h) f_e(z_e) f_e'(z_e)}{m_e} - \frac{f_e^2(z_e) f_h(z_h) f_h'(z_h)}{m_{hh\perp}} \right] z \exp \frac{-2|z|}{\lambda_{B3D}} dz_e dz_h$$

$$\left. - \pi \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{hh\perp}} \right) \left[\exp \frac{-2|z|}{\lambda_{B3D}} \left(\frac{-1}{2} + \frac{|z|}{\lambda_{B3D}} \right) - \frac{z^2}{\lambda_{B3D}^2} \int_{b|z|}^{+\infty} \frac{\exp \frac{-2\eta}{\lambda_B}}{\eta} d\eta \right] dz_e dz_h \right\} \right]$$

$$\text{avec } N_{om3D}^2 = \frac{1}{\frac{\pi \lambda_{B3D}^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_e^2(z_e) f_h^2(z_h) \exp \frac{-2|z|}{\lambda_{B3D}} \left[1 + \frac{2|z|}{\lambda_{B3D}} \right] dz_e dz_h}$$

Nous avons examiné l'effet de l'incorporation de l'azote sur l'énergie de liaison de l'exciton en utilisant le modèle 3D. Nous avons constaté que pour des épaisseurs de puits de l'ordre de 70 Å et des compositions d'indium autour de 25 %, les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton dans GaInAsN ne sont pas trop affectées par l'incorporation de l'azote,

nous pouvons ainsi garder les valeurs des énergies de liaison des excitons dans GaInAs. La figure suivante illustre cette approximation.



Evolution de l'énergie de liaison de l'exciton en fonction de l'épaisseur du puits pour $Ga_{0.75}In_{0.25}As$ (modèle 2D), et $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.99}N_{0.01}$ (modèle 2D et 3D).

Références annexe III :

1. M. Grundmann et D. Bimberg, Phys Rev B **38**, 13486 (1988).
2. M. Sugawara, T. Fujii, S. Yamazaki, et K. Nakajima, Phys Rev B **42**, 9587 (1990).
3. D.A.B. Miller, D.S. Chemla, T.C. Damen, A.C. Gossard, W. Wiegmann, T.H. Wood, et C.A. Burrus, Phys Rev B **32**, 1043 (1989).
4. P. Bigenwald, B. Gil, et P. Boring, Phys Rev B **48**, 9122 (1993).

ANNEXE IV :

Calcul du profil de diffusion

L'équation de diffusion à une dimension obéit à la deuxième loi de Fick et s'écrit donc comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

En effectuant le changement de variables suivants :

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{1}{2\sqrt{D}} x t^{-1/2}$$

Et en posant $C(x, t) = C_0 f(\eta) = C_0 f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$, nous obtenons :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \text{ et } \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = C_0 f'(\eta) \left(-\frac{\eta}{2t}\right) \text{ et } \frac{\partial C}{\partial x} = C_0 f'(\eta) \frac{\partial \eta}{\partial x} = C_0 f'(\eta) \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(C_0 f'(\eta) \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{C_0}{2\sqrt{Dt}} \frac{\partial}{\partial x} (f'(\eta)) \\ &= \frac{C_0}{2\sqrt{Dt}} \frac{\partial}{\partial \eta} (f'(\eta)) \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{C_0}{4Dt} f''(\eta) \end{aligned}$$

L'équation différentielle issue de la loi de Fick devient donc :

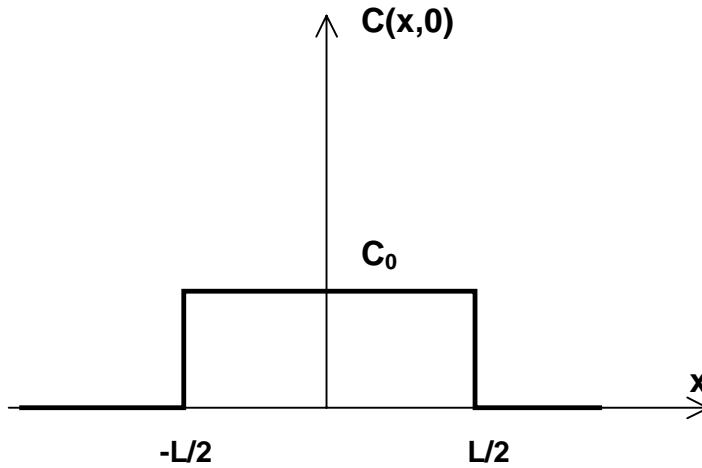
$$\begin{aligned} -\frac{C_0 \eta}{2t} f'(\eta) &= D \frac{C_0}{4Dt} f''(\eta) \\ \Leftrightarrow f''(\eta) + 2\eta f'(\eta) &= 0 \end{aligned}$$

La solution de cette équation se met sous la forme :

$$f(\eta) = \int_0^{\eta} A \exp(-y^2) dy + B$$

La concentration initiale est telle que pour :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2} \quad C(x,0) = C_0 \\ \text{ailleurs} \quad C(x,0) = 0 \end{array} \right.$$



Ainsi nous chercherons donc une solution sous la forme :

$$C(x,t) = C_1 \int_0^{\frac{x-L/2}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy + C_2 + C_3 \int_0^{\frac{x+L/2}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy$$

$$\text{Pour } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2} \quad \lim_{t \rightarrow 0} C(x,t) = C_1 \int_0^{-\infty} e^{-y^2} dy + C_2 + C_3 \int_0^{+\infty} e^{-y^2} dy = C_0$$

$$\text{Pour } x > \frac{L}{2} \quad \lim_{t \rightarrow 0} C(x,t) = C_1 \int_0^{+\infty} e^{-y^2} dy + C_2 + C_3 \int_0^{+\infty} e^{-y^2} dy = 0$$

$$\text{Pour } x < -\frac{L}{2} \quad \lim_{t \rightarrow 0} C(x,t) = C_1 \int_0^{-\infty} e^{-y^2} dy + C_2 + C_3 \int_0^{-\infty} e^{-y^2} dy = 0$$

Sachant que les propriétés de la fonction d'erreur sont tels que:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

$$\text{erf}(-x) = -\text{erf}(x) \text{ et } \int_0^{\pm\infty} e^{-y^2} dy = \pm \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Les coefficients C_1, C_2 et C_3 doivent donc obéir aux systèmes suivants :

$$\begin{cases} C_1(-\frac{\sqrt{\pi}}{2}) + C_2 + C_3(\frac{\sqrt{\pi}}{2}) = C_0 \\ C_1(\frac{\sqrt{\pi}}{2}) + C_2 + C_3(\frac{\sqrt{\pi}}{2}) = 0 \\ C_1(-\frac{\sqrt{\pi}}{2}) + C_2 + C_3(-\frac{\sqrt{\pi}}{2}) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_2 = 0 \\ C_1 = -C_3 \\ C_3 = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \end{cases}$$

On obtient donc l'évolution de la concentration initiale d'indium par la diffusion par la relation suivante :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{\frac{x+L/2}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy - \int_0^{\frac{x-L/2}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right]$$

Ou encore :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{L/2+x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{L/2-x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]$$

Nous retrouvons ainsi la relation établie par Chan [1].

Références annexe IV :

1. M.C.Y. Chan, C. Surya, et P.K.A. Wai, J Appl Phys **90**, 197 (2001).

ANNEXE V :

Calcul de la force d'oscillateur

Le coefficient d'absorption α s'exprime en fonction de la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique :

$$\alpha = \frac{\omega \varepsilon_2}{nc} = \frac{\gamma \omega^2 A}{nc} \frac{1}{(\omega_{exc}^2 - \omega^2)^2 + (\gamma \omega)^2}$$

Au voisinage de la résonance excitonique ($\omega = \omega_{exc}$), l'expression précédente peut s'écrire de la manière suivante :

$$\alpha(E) = \frac{A\pi\hbar}{2nc} B(E - E_{exc})$$

$$\text{avec } B(E - E_{exc}) = \frac{\gamma / 2\pi\hbar}{\left(\frac{E - E_{exc}}{\hbar}\right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

Où $B(E - E_{exc})$ est une fonction de Lorentz normalisée et centrée sur l'énergie excitonique E_{exc} .

D'après la théorie semi-classique, l'absorption dans un puits quantiques est donnée par la relation suivante [1-3] :

$$\alpha(E).L_{PQ} = \frac{\pi e^2 \hbar}{\varepsilon_0 n c m_0} \frac{2}{m_0 E_{exc}} \left| \langle f_e(z) | f_h(z) \rangle \sum_{k_{//}} A(k_{//}) P_{cv} \right|^2 \Delta(E - E_{exc})$$

$$\alpha(E).L_{PQ} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 n c \hbar} \cdot \frac{1}{E} \sum_{k,l} \frac{\mu_{k,l}}{m_0} \frac{E_p}{4} \left| \langle f_{e_k}(z) | f_{h_l}(z) \rangle \right|^2 H(E - E_g - E_{e_k} - E_{h_l})$$

$\mu_{k,l}$ est la masse réduite dans le plan des couches.

Pour un puits idéal $H(E - E_g - E_{e_k} - E_{h_l})$ est une fonction de Heavyside, mais afin de rendre compte des effets d'élargissement inhomogène, cette fonction est remplacé par une sigmoïde, P_{cv} est un élément de matrice optique entre les états de conduction et de valence d'un système non-contraint qui s'exprime comme suit :

$$|P_{cv}|^2 = E_{pol} \cdot M^2$$

M étant l'élément de matrice moyen des états de Bloch [4] avec :

$$M^2 = \frac{m_0^2 E_G (E_G + \Delta)}{12m_e (E_G + \frac{2}{3}\Delta)}$$

avec Δ est l'énergie du couplage spin-orbite qui sépare les bandes Γ_8 et Γ_7 .

Nous prenons comme masse des électrons m_e , la masse effective des électrons d'InGaAsN non-contraint. E_{pol} est un facteur de polarisation égal à 3/2 pour la transition électron-trou lourd e-hh et 1/2 pour la transition électron-trou léger e-lh.

$\Delta(E - E_{exc})$ est une fonction d'élargissement normalisée et $A(k_{||})$ est la transformée de Fourier de la fonction enveloppe de l'exciton. Le terme $\langle f_e(z) | f_h(z) \rangle$ représente le taux de recouvrement des fonctions d'onde.

A partir de cette dernière expression, il est possible de relier le coefficient d'absorption à la force d'oscillateur de l'exciton f_{osc} dans le puits [5] :

$$\alpha.L_{PQ} = \frac{\pi e^2 \hbar}{\epsilon_0 n c m_0} \frac{1}{2} f_{osc} \Delta(\hbar\omega - E_{exc})$$

$$f_{osc} = \frac{m_0 A \epsilon_0}{e^2} L_p$$

f_{osc} dépend donc particulièrement de l'épaisseur du puits L_p et du paramètre A déduit de l'ajustement de l'absorption optique.

A noter que le calcul théorique de la densité optique effectué par Andréani est le double du calcul établie par Sugawara .

Dans le cas général, la force d'oscillateur de l'exciton s'extraie donc en comparant les deux relations du coefficient d'absorption. f_{osc} s'exprime comme suit :

$$f_{osc} = \frac{2}{m_0 E_{exc}} \cdot |P_{cv}|^2 \cdot \frac{\left| \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{essai}(0, z_e, z_h) dz \right|^2}{\langle \Phi_{exc} | \Phi_{exc} \rangle}$$

On peut donc constater que la force d'oscillateur est directement liée au carré du recouvrement des fonctions d'ondes des porteurs et à la probabilité de présence, pour la même valeur de z , des deux particules électron et trou en interaction. Lorsque l'on s'intéresse à l'exciton lourd de la transition fondamentale (état 1S), l'utilisation d'une fonction d'onde de

l'exciton à variables séparables (modèle 2D) : $\Phi_{exc} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\lambda} f_e(z) f_h(z) e^{-\frac{\rho}{\lambda}}$ permet de simplifier l'expression de la force d'oscillateur pour enfin obtenir :

$$f_{osc2D} = \frac{8}{\pi} \frac{|P_{cv}|^2}{m_0 E_{exc} \lambda_{B2D}^2} \left| \langle f_e(z) | f_h(z) \rangle \right|^2$$

Dans le cadre du modèle 3D et d'après les notations des différentes intégrales I_n définies dans l'annexe III, on obtient alors, en utilisant une fonction d'onde de l'exciton à variables

non séparables $\Phi_{exc} = N \cdot f_e(z_e) f_h(z_h) e^{-\sqrt{\frac{\rho^2 + z^2}{\lambda}}}$ avec $z = z_e - z_h$ et $N = \frac{1}{\sqrt{\langle \Phi_{exc} | \Phi_{exc} \rangle}}$,

l'expression de la force d'oscillateur comme suit :

$$f_{osc3D} = \frac{8}{\pi} \frac{|P_{cv}|^2}{m_0 E_{exc} \lambda_{B3D}^2 (I_1 + \frac{2}{\lambda_{B3D}} I_2)} \left| \langle f_e(z) | f_h(z) \rangle \right|^2$$

Références Annexe V :

1. M. Sugawara, T. Fujii, S. Yamazaki, et K. Nakajima, Phys Rev B **42**, 9587 (1990).
2. M. Sugawara, T. Fuji, S. Yamazaki, et K. Nakajima, Phys Rev B **44**, 1782 (1991).
3. M. Sugawara, J Appl Phys **71**, 277 (1992).
4. E. O. Kane, J Phys Chem Solids **1**, 249 (1957).
5. L.C. Andreani et A. Pasquarello, Phys Rev B **42**, 8928 (1990).